I. Beiträge zur Kenntnis des Phtalylchlorids und Phtalylglycylchlorids.

II. Über Versuche zur Auffindung optisch isomerer N-Alkylaldoxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Kloppe
aus Nordhausen.

Leipzig
Druck von August Hoffmann
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 14. Juni 1910.

Der Procancellar:
Rohn.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. J. Scheiber

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0155

Inhaltsverzeichnis.

I. **Beiträge zur Kenntnis des Phtalylchlorids und Phtalylglycylchlorids** . . . . . 7—74

A. Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Phtalylchlorids . . . . . 7—63

Allgemeiner und theoretischer Teil . . . . . 7—31

Über die Absorption der sogenannten o-Cyanbenzoesäure im Ultravioletten . . . . . 32—43

Diskussion der Resultate der Absorptionsmessungen . . . . . 43—49

Über das Verhalten von Benzoyl-Malonester und Benzoyl-Acetessigester bei der Reduktion mittels Zink und Eisessig . . . . . 49—53

Über die Einwirkung von Brom auf Phtalyl-Acetessigester . . . . . 53—58

Zur Kenntnis der Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure . . . . . 58—63

a) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure-isoxazol.

b) β-Benzoylpropionsäureoxim.

c) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäurehydrazon.

d) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure und Semicarbazid.

e) Benzoylpropionsäuresemicarbazon.

f) Benzoylpropionsäure und Hydrazin.

B. Über die Einwirkung von Phtalylglycylchlorid auf organische Natrium-Verbindungen . . . . . 64—73

a) Phtalylglycylchlorid und Na-Acetylaceton.

b) Phtalylglycylchlorid und Na-Benzoylaceton.

c) Phtalylglycylchlorid u. Na-Cyanessigester.

Zusammenfassung . . . . . 73—74

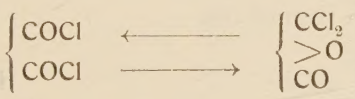
II. **Über Versuche zur Auffindung optisch isomerer N-Alkylaldoxime** . . . . . 75—97
Allgemeiner und theoretischer Teil . . . . . 75—86
Experimenteller Teil . . . . . 86—95
A. Kondensation von Helicin mit N-substituiertem Hydroxylamin . . . . . 86—88
I. N-Benzylhelicinoxim.
II. N-Phenylhelicinoxim.
B. Über Versuche zur Trennung der N-Alkylhelicinoxime in eventell entstandene Isomere . . . . 88—90
C. Versuche zur Auffindung eines optisch isomeren Phenylsalicyloxims durch Abspaltung der Glukose aus N-Phenyl-Helicinoxim . . . . . 90—92
I Mittels verdünnter mineralischer Säure.
II. Mittels Emulsin.
D. Versuche zur Darstellung von Tetra-acetylhelicin-N-Phenyloxim . . . . . 93—95
I. Aus N-Phenylsalicylaldoxim-Na- und β-Acetobromglukose.
II. Aus Tetra-acetylhelicin und β-Phenylhydroxylamin.
Zusammenfassung . . . . . 96—97

I. Beiträge zur Kenntnis des Phtalylchlorids und Phtalylglycylchlorids.

A. Beiträge zur Kenntnis der Konstitution des Phtalylchlorids.

Allgemeiner und theoretischer Teil.

Das Studium des Phtalylchlorids und Succinylchlorids ist insofern nicht abgeschlossen, als hinsichtlich der Konstitution der beiden Dichloride bislang noch keine allgemein anerkannte Auffassung herbeigeführt werden konnte.[1]) Von den beiden aufgestellten Formeln entstand die erste in Anlehnung an die Struktur anderer Säurechloride (I), während die andere spezielle Umsetzungen besser verdeutlichen sollte (II):



I. II.

---

[1]) Vergl. hierzu die bekannteren Lehrbücher der Chemie z. B. Richter: Org. Chem. I. 516 11. Aufl. 1909. II. 280 9. Aufl. 1901. Meyer-Jacobson, Org. Chem. I. 659 (1893) II, 1, 583 (1902). J. Schmidt, Org. Chem. S. 396 (1896). s. a. d. Literaturzusammenstellung in der Dissertation v. P. Lungwitz, Leipzig 1910, S. 43/44.

Keine der beiden Auffassungen vermochte sich vor der anderen durchzusetzen, weshalb man beide für berechtigt hielt und in einer Art Tautomerie oder Isomerie die Ursache für die Reaktion bald im Sinne von I, bald in dem von II zu erblicken geneigt war. Tautomerie und Isomerieerscheinungen ähnlicher Art sind auch in anderen Fällen beobachtet und scheinen somit von vornherein etwas Selbstverständliches an sich zu haben. Es hat dies vielleicht dazu geführt, daß das Material über die beiden Säuredichloride niemals erschöpfend diskutiert worden ist, um über die Berechtigung der Annahme des Überganges von I in II und umgekehrt Klarheit zu gewinnen. Soweit ersichtlich, hat nur D. Vorländer[1]) einige für die unsymmetrische Struktur in Anspruch genommene Umsetzungen zusammengestellt und auf ihre unzulängliche Beweiskraft hingewiesen. Eine eingehende Untersuchung hat auch er dem Gegenstande nicht zu teil werden lassen.

In Anlehnung an Beobachtungen von I. Scheiber und P. Lungwitz,[2]) welche nur mit den symmetrischen Formeln der beiden Chloride im Einklang standen, wurden deshalb einige der Beweise für die unsymmetrische Struktur des Phtalylchlorids näher geprüft. Ehe indes auf die Beschreibung der ausgeführten Versuche selbst eingegangen werde, sei das Für und Wider der symmetrischen Formel kurz zusammengestellt.

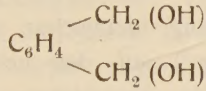
I.	II
Symmetrisch	Unsymmetrisch
$C_6H_4<^{COCl}_{COCl}$	$C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O$

[1]) Ber. 30, 2268 (1897).

[2]) P. Lungwitz, Dissertation, Leipzig, 1910.

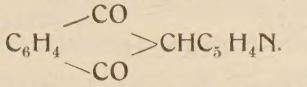
1. Mit Benzolen und Zinkstaub entstehen Anthrachinone.

2. Natrium-Amalgam und Eisessig geben Phtalylalkohol



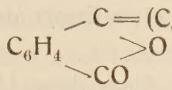
3. Mit Alkoholen und Alkoholaten entstehen die gleichen symmetrischen Ester wie aus phtalsaurem Silber mittels Alkylhaloiden.

4. Mit α-Picolin entsteht symmetrisches Pyrophtalon

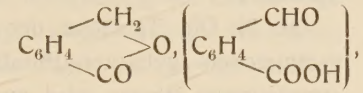


5. Die refraktometrischen Messungen weisen auf eine symmetrische Konstitution hin.

1. Benzol und Al_2Cl_6 liefern Phtalophenon

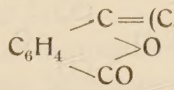


2. Zink und Eisessig geben Phtalid



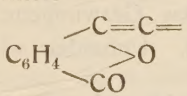
(bezw. Phtalaldehydsäure).

3. Zinkalkyl liefert Diaethylphtalid



4. Mit Ammoniak wird o-Cyanbenzoesäure gebildet.

5. Mit organischen Natriumverbindungen vom Typ des Acetessigesters, Malonesters u. s. w. entstehen Verbindungen der Formel:



Überblickt man zunächst die Beweise für die symmetrische Form, so wäre hierbei folgendes einzufügen:

ad 1) Durch diese Reaktion[1]) wird die leichte Beweglichkeit der Chloratome im Phtalylchlorid dargetan und

[1]) Richter, Org. Chem. 2, 518, 9. Aufl. (1901).

damit die symmetrische Form gestützt. Beim unsymmetrischen Chlorid wäre eine Reaktion im anderen Sinne zu erwarten, etwa Ersatz der beiden Chloratome durch Wasserstoff.[1])

ad 2) Auch diese Umsetzung kann mit der unsymmetrischen Formel für Phtalylchlorid nicht in Einklang gebracht werden.[2])

ad 3) Die Tatsache der Entstehung identischer und symmetrisch gebauter Phtalsäureester[3]) auf den beiden angedeuteten Wegen wird auch von den Verteidigern des unsymmetrischen Symbols zugegeben.[4]) Es wird aber der Reaktion jegliche Beweiskraft abgesprochen: „denn das Chlorid $C_6H_4\begin{cases}CCl_2\\CO\end{cases}>O$ könnte wohl gleichzeitig mit dem Austausch der Chloratome ein Molekül Natriumalkoholat addieren:

$$C_6H_4\begin{cases}CCl_2\\CO\end{cases}>O + 3\,NaOC_7H_7 = C_6H_4\begin{cases}C(OC_7H_7)_2ONa\\COOC_7H_7\end{cases} + 2\,NaCl$$

Die so entstehende Verbindung aber würde sofort wieder Natriumalkoholat unter Bildung des normalen Phtalsäureesters abspalten:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(OC_7H_7)_2ONa\\COOC_7H_7\end{matrix} - C_7H_7ONa = C_6H_4<\begin{matrix}COOC_7H_7\\COOC_7H_7\end{matrix}.$$[5])

Das Gezwungene dieser Interpretation liegt auf der Hand. Unhaltbar wird diese Erklärungsweise aber sofort,

---

[1]) Hierauf weist z. B. d. Verhalten d. Dichlormaleinsäurechlorids hin (Anschütz u. Beavis Ann. 295, 27 (1897).

[2]) J. Hessert, Ber. 12, 646 (1879).

[3]) R. Meyer, Ber. 28, 1577 (1895); C. Graebe, Ber. 16, 860 (1883); Ann. 238, 325 (1887). R. Meyer u. A. Jugilewitsch, Ber. 30, 780 (1897).

[4]) Meyer u. Jacobson, Org. Chem. II 1. S. 584 (1902).

[5]) Ebenda, S. 584.

wenn man beachtet, daß die Bildung der Phtalsäureester schon in der Kälte quantitativ erfolgt, selbst mit dem betreffenden Alkohol allein. Außerdem (nach Hjelt,[1]) Gabriel,[2]) W. Wislicenus[3]) u. a.) aber werden auch Laktone durch Natriumalkoholat keineswegs leicht aufgespalten, weisen vielmehr gegenüber diesem Reagens eine höchst bemerkenswerte Beständigkeit auf. Falls ferner Aufspaltung der Laktonrings statt hat, wie z. B. beim Butyrolakton, erfolgt sie anders als vorher angenommen und führt zu einem stabilen Produkt.[4])

ad 4) Das Nichtauffinden eines unsymmetrischen Isomeren (Isopyrophtalon) bestätigt auch hier die symmetrische Form des Phtalylchlorids.[5])

ad 5) Um die aus dem refraktometrischen Verhalten des Phtalylchlorids sich ergebenden Schlußfolgerungen in der nötigen Weise zu würdigen, seien dieselben mit I. W. Brühls[6]) eignen Worten wiedergegeben:

„Als eine besondere Regel ist zu erwähnen, daß die Exaltationen bei den Aldehyden und Säurechloriden größer zu sein pflegen als bei den zugehörigen Säuren und ihren Estern. Einen derartigen Fall haben wir . . . . . bei Zimmtaldehyd und Zimmtsäureester . . . . . , ebenso verhalten sich die . . . . . Ester der Benzoesäure und Salicylsäure in Vergleich zu ihren Aldehyden und Oxychloriden, und das Nämliche ergibt sich auch

---

[1]) Über d. Laktone, Sammlung Ahrens, Bd. 8, Heft 3/4, S. 43. (1903).

[2]) Gabriel u. Neumann, Ber. 26, 951 (1893) u. a.

[3]) Ann. 246, 342 (1888).

[4]) Ström, Ann. 267, 200 (1892).

[5]) A. Eibner, Ber. 36, 1860 (1903); H. v. Huber Ber. 36, 1653 (1903); A. Eibner u. K. Hofmann, Ber. 37, 3023 (1904); A. Eibner u. M. Löbering, Ber. 39, 2447 (1906).

[6]) Ber. 40, 896. (1907).

bei dem Phtalylchlorid gegenüber dem Phtalsäureester. Dieser Umstand und ferner noch die Tatsache, daß Phtalylchlorid höhere Exaltationen zeigt als Benzoylchlorid (ebenso verhalten sich die Phtalsäureester gegenüber den Benzoesäureestern) sprechen dafür, daß nicht die Laktonformeln, ... sondern die Dikarbonylformeln ..... dem freien Phtalylchlorid resp. den Phtalsäureestern zukommen. Das Phtalylchlorid steht zum Benzoylchlorid in ähnlicher Beziehung wie Naphtalin zum Styrol, und dementsprechend sind auch die Exaltationen beim Phtalylchlorid resp. Naphtalin, bei welchen zwei Kohlenstoffatome des Benzolringes mit ungesättigten Komplexen der Seitenketten konjugiert sind, größer als bei Benzoylchlorid resp. Styrol."

Dem gegenüber seien nun auch die für die unsymmetrische Form sprechenden Erscheinungen an der Hand der Tabelle besprochen.

ad 1) Diese Reaktion kann nicht als stichhaltig angesehen werden, da der Verlauf der Friedel-Crafts'schen Synthese selbst noch nicht völlig klargestellt ist,[1]) und überdies nicht der Beweis erbracht werden kann, daß die beiden Phenylgruppen im Phtalophenon auch wirklich an derselben Stelle sitzen wie die Chloratome im Phtalylchlorid.[2]) Weiterhin ist in Betracht zu ziehen, daß nach Feststellung von Auger[3]) das außerordentlich ähnliche Succinylchlorid bei derselben Reaktion zum großen Teil in β-Benzoylpropionsäure übergeführt wird. Letzterer Verbin-

[1]) Vergl. Perrier, Compt. rend. 116. 1300 (1893); Ber. 33, 815 (1900).

[2]) P. Jacobson, Ber., 18, 338 (1885); R. Anschütz u. H. Immendorff, Ber. 18, 657 (1885); C. Graebe u. F. Ullmann, Ber. 29, 824 (1896); F. Ullmann u. Irma Goldberg, Ber. 35, 2811, (1902); K. Auwers u. E. Rietz, Ber. 40, 3514 (1907); H. Kauffmann, Ber. 40, 3516 Anm. (1907).

[3]) Ann. Chim. Phys. (6), 22, 321 (1891).

dung entspricht in der aromatischen Reihe die o-Benzoylbenzoesäure, die bekanntlich leicht bei der Einwirkung von Benzol auf Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Al_2Cl_6 erhalten werden kann[1]) und zwei isomere Chloride liefert,[2]) welche beide bei der Behandlung mit Benzol und Al_2Cl_6 Phtalophenon liefern. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann man nun aber die Entstehung des Phtalophenons auch unter Zugrundelegung eines symmetrischen Phtalylchlorids leicht deuten. Man braucht nur anzunehmen, daß sich zunächst das Chlorid der o-Benzoylbenzoesäure bildet. Letzteres geht in die isomere Form über und liefert bei der Reaktion mit einem zweiten Molekül Benzol Phtalophenon.

Strukturell wäre der Verlauf der Reaktion so wiederzugeben:[3])

$$C_6H_4\begin{<}{COCl}{COCl}\longrightarrow C_6H_4\begin{<}{COC_6H_5}{COCl}\longrightarrow$$

$$C_6H_4\begin{<}{CClC_6H_5}{CO}\!\!>O\longrightarrow C_6H_4\begin{<}{C=(C_6H_5)_2}{CO}\!\!>O$$

ad 2) Von der Entstehung des Phtalids[4]) bei der Reduktion des Phtalylchlorids ist zwecks Rückschluß auf eine Begünstigung der unsymmetrischen Dichloridformel ebenfalls nur ein sehr vorsichtiger Gebrauch zu machen. Die nahe Beziehung zu Phtalaldehydsäure[5]) legt das besonders nahe, denn die Phtalidbildung kann sehr wohl über die Phtalaldehydsäure als Zwischenprodukt erfolgen:

---

[1]) G. Heller, Ztschr. f. angew. Chem. 19, 669 (1906).

[2]) Haller u. Guyot, Compt. rend. 129, 1215 (1899); H. Meyer, Monatsh. 25, 475, 1177 (1904); 28, 1231, (1907).

[3]) Vergl. V. Meyer, Ber. 17, 817 (1884).

[4]) Kolbe u. Wischin, Ztschr. f. Chem. 1866, 315.

[5]) J. Hessert, Ber. 10, 1445 (1877); s. a. D. Vorländer, Ber. 30, 2268 Anm. (1897).

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2(OH)\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\!>\!O.$$

Nicht zu vergessen ist auch, daß Phtalaldehydsäure die Neigung hat, als Lakton in Reaktion zu treten.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CHO\\COOH\end{matrix} \longleftrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\!>\!O$$

Es steht deshalb nichts entgegen, das Phtalid aus der laktoiden Form der Säure entstanden zu denken (wenngleich die erstere Erklärung die angebrachtere sein dürfte.)

ad 3) Hinsichtlich der Bildung von Diaethylphtalid aus Phtalylchlorid und Zinkaethyl[1]) gilt dasselbe, was über die Unbrauchbarkeit der Reaktionen unter 1 u. 2 als Konstitutionsbeweise gesagt worden ist. In der Tat ist die Annahme einer im Sinne folgender Gleichung verlaufenden Umsetzung sicher falsch:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}\!>\!O + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C=(C_2H_5)_2\\CO\end{matrix}\!>\!O + Zn\,Cl_2$$

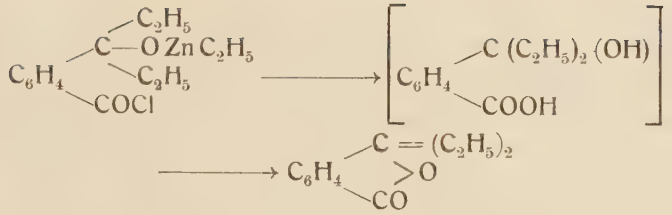
Nimmt man dagegen an, daß das Zinkalkyl sich zunächst an das Chlorid anlagert, dann kann gar kein anderes Produkt entstehen als ein tertiärer Alkohol, falls nur eine COCl Gruppe in Reaktion tritt:[2])

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} \xrightarrow{Zn(C_2H_5)_2} C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(Cl)-O\,Zn\,C_2H_5\\C_2H_5\\COCl\end{matrix} \xrightarrow{Zn(C_2H_5)_2}$$

---

[1]) Wischin, Ann. 143, 260 (1867). Vergl. V. Meyer, Ber. 17, 817 (1884).

[2]) Vergl. D. Vorländer, Ber. 30, 2268, Anm. (1897).



Würde die Additon nicht nur an eine COCl Gruppe, sondern an beide erfolgen, dann müßte ein ditertiärer Alkohol entstehen. Es ist aus der Literatur nicht zu ersehen, ob ein solches Produkt gebildet wird. Da es nicht isoliert ist, dürfte seine Menge, — falls es überhaupt entstanden ist — nur eine geringe gewesen sein, ein Beweis dafür, daß eben im wesentlichen oder gar allein halbseitige Anlagerung des Zinkalkyls stattgefunden hat. — Übrigens steht diese Annahme keineswegs ohne Analogon da; denn Säureanhydride[1]) reagieren ebenfalls nur halbseitig mit Zinkalkyl und sogar derart, daß man dieses Verhalten zu einer quantitativen Bestimmung von Säureanhydriden hat ausarbeiten können.

Also auch dieser Reaktion kann eine Beweiskraft für die unsymmetrische Natur des Phtalylchlorids nicht zuerkannt werden.

ad 4) In der Bildung der o-Cyanbenzoesäure scheint eine Hauptstütze für die Annahme des unsymmetrischen Phtalylchlorids gesehen zu werden.[2])

Bei eingehender Prüfung erweist sich indes auch dieser Schluß als unbegründet. Die Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid ist wiederholt Gegenstand näherer Unter-

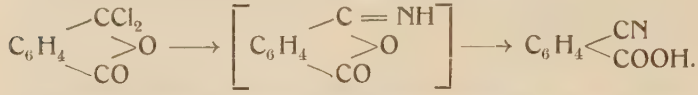
---

[1]) Saytzeff, Z. f. Chem. 1870, 107; Granichstädten u. Werner, Monatsheft, 22, 316 (1901).

[2]) V. Meyer u. P. Jacobsen, Lehrb. d. org. Chem. II 1, 583 (1902).

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}.$$

Die Formel eines unsymmetrischen Imids lehnten Hoogewerff und van Dorp ab. Sie adoptierten dieses Symbol vielmehr für das ihrer Ansicht nach sich bildende labile Zwischenprodukt der Umsetzung von Phtalylchlorid mit Ammoniak und deuteten die Reaktion mittels der unsymmetrischen Formel des Chlorids auf folgende Weise:

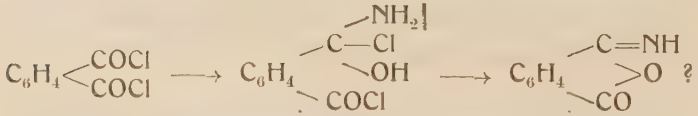


Wenig später stellten sie dann Alkylderivate dieses hypothetischen Isoimides dar, indem sie Alkylphtalaminsäuren

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CONHR\\COOH\end{matrix}$$

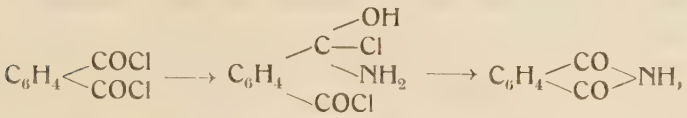
mit Acetylchlorid erhitzten.[1]) Sie gewannen auf diese Weise unter anderem ein Isomethylphtalimid vom Smp. 76,5°—78,5°, welches sowohl von dem bei 50° schmelzenden Methylester der o-Cyanbenzoesäure als auch von dem bei 132° schmelzenden normalen Methylphtalimid von Graebe und Pictet[2]) verschieden war.

Die Richtigkeit aller dieser Beobachtungen vorausgesetzt, würden sie doch nicht das beweisen können, was sie sollen, nämlich die unsymmetrische Formel des Phtalylchlorids; denn warum soll sich das als notwendiges, wenn auch labiles Zwischenprodukt anerkannte Isophtalimid nicht auch derart bilden können:

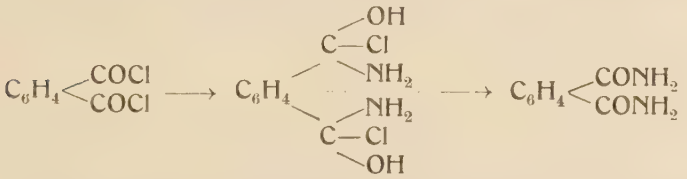


[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas, XIII, 98 (1894).
[2]) Ber. 17, 1174 (1884).

Die von Kuhara beobachtete Imidbildung ist ja auch kaum anders zu erklären als durch ein Schema dieser Art:

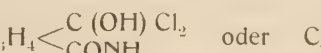


dem sich natürlich auch die Bildung des sicher symmetrischen Phtaldiamids unterordnet:



Eine nähere Überlegung, unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Tatsachen, zeigte schließlich sogar, daß sich das damit aufgeworfene Problem auf experimentellem Wege würde lösen lassen

Nach alledem, was über die Umsetzung zweier Stoffe mit einander bekannt ist, muß in der ersten Phase eine Addition angenommen werden. Das gilt ganz besonders auch für solche Stoffe wie Ammoniak. Ein unsymmetrisches Phtalylchlorid kann dabei kaum anders reagieren als unter Bildung solcher Produkte, wie



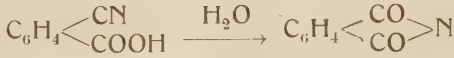
Wie aus diesen eine Verbindung von der Struktur der o-Cyanbenzoesäure oder eines Isophtalimids hervorgehen kann, ist durch einfache Umwandlungen nicht recht ersichtlich.

Nun zeigte aber außerdem die sogenannte o-Cyanbenzoe-

---

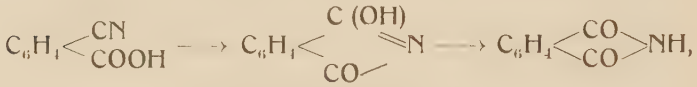
[1]) D. h. analog einem Lakton, vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung, 2. Aufl. 614, (1909).

säure ein Verhalten, welches mit ihrer Formel nicht im Einklang steht. Außer durch Schmelzen geht diese Substanz nämlich auch beim Stehen mit Wasser in Phtalimid über [1])



Längeres Kochen liefert dann saures phtalsaures Ammonium.

Für den Schmelzprozeß geben Hoogewerff und van Dorp das Umsetzungsschema:



nehmen also die intermediäre Entstehung der tautomeren aciden Form des Imids an. Eine Erklärung der Phtalimidbildung auf dem andern Wege gaben sie indes nicht. Und doch scheint in dieser schon von Kuhara bei den Versuchen zur Darstellung des isomeren Imids gemachten Beobachtung der Schlüssel zum Verständnis des Ganzen zu liegen; denn eine o-Cyanbenzoesäure kann mit Wasser kaum anders reagieren als unter Bildung von Phtalaminsäure [2]), die dann natürlich weiterhin in saures phtalsaures Ammonium übergehen kann:

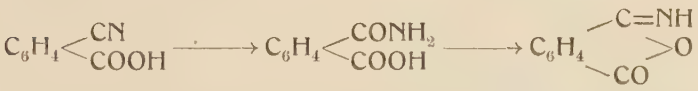
Die auch von anderen Forschern beobachtete Neigung der Cyanbenzoesäure zum Übergang in Phtalimid geht indes so weit, daß eine Darstellung dieser Säure auf anderem als von Hoogewerff und van Dorp eingeschlagenem Wege kaum möglich gewesen ist. So erhielten sowohl Sand-

[1]) J. Hoogewerff und van Dorp, l. c.
[2]) Vergl. z. B. Sandmeyer, Ber. 18, 1499 (1885).

meyer[1]) als auch Tiemann[2]) bei ihren Versuchen zur Darstellung von o-Cyanbenzoesäure aus Anthranilsäure mittels der Sandmeyer'schen Reaktion nur Phtalimid. Ähnliche Erfahrungen machte Posner[3]), als er o-Cyanbenzamid in o-Cyanbenzoesäure überzuführen versuchte. Er erhielt unter den verschiedensten Bedingungen stets Phtalimid. Nur Allendorff[4]) erhielt beim vorsichtigen Erhitzen von Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid

die sogen. o-Cyanbenzoesäure.

Sandmeyer vermutete, daß die o-Cyanbenzoesäure durch successive Aufnahme und Abgabe von Wasser erst Phtalaminsäure und dann sogleich Phtalimid bilde. Er formuliert dies so:[5])



Diese Auffassung, welche scheinbar auch von Hoogewerff und von Dorp angenommen ist, kann aber nicht richtig sein; denn es ist vielmehr das Umgekehrte der Fall, indem Phtalimid Neigung zum Übergang in Phtalaminsäure[6]) bezw. saures phtalsaures Ammonium hat![7]) Phtalaminsäure indes geht weder in der Kälte, noch in wässriger

---

[1]) Ber. 18, 1499 (1885).

[2]) Ber. 19, 1478 (1886).

[3]) Ber. 30, 1699 (1897).

[4]) Ber. 24, 2347, (1891); hier war das Wasser bei der Reaktion ausgeschaltet.

[5]) Nach Sandmeyer besitzen sowohl Phtalylchlorid als auch Imid unsymmetrische Konstitution.

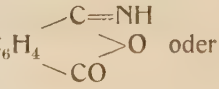
[6]) Vergl. A. Hantzsch u. E. Voegelen Ber. 34, 3158 (1901).

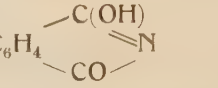
[7]) O. Aschan, Ber. 19, 1404 (1886).

Lösung in Phtalimid über, wie Aschan[1]) gezeigt hat; erst beim Schmelzpunkt findet dieser Prozeß statt.

Daraus ergibt sich, daß die freie o-Cyanbenzoesäure sehr wahrscheinlich eine andere Struktur haben wird, als ihr bislang zugeschrieben worden ist. Von vornherein kommen da nur zwei Möglichkeiten in Frage:

Sie kann nämlich nur sein:

α) das Isophtalimid,  oder

β) das aci-Phtalimid, 

Die zweite Annahme scheidet jedoch ziemlich sicher aus; denn obwohl nach den Untersuchungen von A. Hantzsch und F. E. Dollfus[2]) Säureamide zu den Pseudosäuren gehören, ist deren aci-Form doch sehr labil und nur dann in Lösung einigermaßen beständig, wenn man den Amidwasserstoff mit stark negativen Atomen vertauscht.[3]) Die sogen. o-Cyanbenzoesäure ist aber so stabil, daß sie sogar aus Alkohol, Aceton usw. unkristallisiert werden kann.[4])

Die erstere Vermutung hingegen hat mancherlei für sich. Schon C. Liebermann deutete den sicherlich bestehenden nahen Zusammenhang zwischen der damals (1886) vergeblich gesuchten o-Cyanbenzoesäure und dem an ihrer statt erhaltenen Phtalimid durch folgendes Schema an:[5])

---

[1]) Ber. 19, 1403 (1886).

[2]) Ber. 35, 226 (1902); s. a. A. Hantzsch, Ber. 32, 587 (1899).

[3]) Ber. 35, 231 (1902).

[4]) Hoogewerff u. van Dorp, l. c.

[5]) Ber. 19, 2283 (1866); Liebermann sah hierin einen Beweis für die unsymmetrische Struktur der Phtalimids und des Phtalylchlorids.

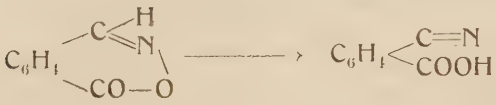
Dieser Auffassung kann man sich auch jetzt anschließen, nur mit dem wesentlichen Zusatz, daß nicht gleich Übergang in Phtalimid erfolgt, sondern zunächst in Isophtalimid, sowie daß dieser Prozeß umkehrbar ist. Auf Grund der Übereinstimmung der Aethylester aus o-Cyanbenzoesaurem Silber und Jodaethyl einerseits, aus o-Amidobenzoesaurem Aethyl mittels der Reaktion von Sandmeyer andererseits, müßte dann angenommen werden, daß das Isophtalimid unter dem Einfluß salzbildender Agentien eine Isomerisation zu o-Cyanbenzoesäure erfahren kann, die in folgender Weise strukturell wiederzugeben wäre: [1])

Auch der von Allendorff beobachtete Übergang von Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid in die sogen. o-Cyanbenzoesäure kann als Hinweis auf die Isoimidformel der freien Säure gedeutet werden; denn bei der erheblichen Neigung des Sauerstoffs zum Kohlenstoff ist eine Atomverschiebung im Sinne des Schemas:

fast selbstverständlich.

[1]) Diese Isomerisation muß nicht quantitativ erfolgen, sondern kann eventl. zu einem Gleichgewicht führen, indem positive und weniger positive Metallatome den Komplex verschieden beeinflussen könnten, wie sich aus Beobachtungen von Acree ergibt, wo z. B. Ag vorwiegend an den O, Na hingegen an den N geht. Ber. 41, 3199 ff. (1908).

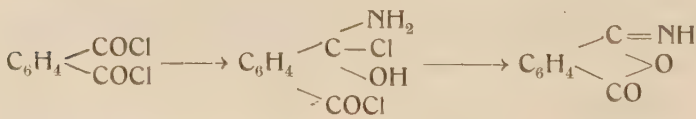
Der Übergang des Oximanhydrids in Cyanbenzoesäure



ist schon deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil eine einmal bestehende Beziehung der beiden Ortho-Substituenten aufgehoben würde, wozu kein Grund vorliegt. Man wäre im Gegenteil geneigt, bei erhöhter Temperatur gerade eine Atomverkettung irgend welcher Art zu erwarten, falls wirklich beide Gruppen vorher für sich bestanden hätten.

Die im Vorhergehenden angedeuteten Vermutungen über die Konstitution der sogen. o-Cyanbenzoesäure bedurften noch einer experimentellen Stütze, in deren Beschaffung eine wesentliche Aufgabe vorliegender Arbeit zu suchen war. Es gelang den Beweis für die geäußerte Ansicht aus der Untersuchung der Absorption der sogen. o-Cyanbenzoesäure im Ultravioletten zu entnehmen, worüber weiter unten berichtet werden soll.

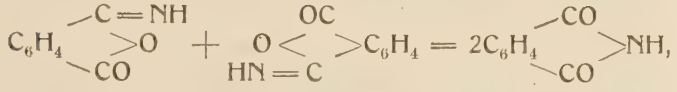
Damit hat die Umsetzung zwischen Phtalychlorid und Ammoniak eine Deutung erfahren, welche nur unter Zugrundelegung der symmetrischen Formel des Säuredichlorids plausibel gemacht werden kann; denn nur die bereits früher angedeutete Art der Umsetzung



vermag im Zusammenhange mit der Tautomerie zwischen Isoimid und o-Cyanbenzoesäure den Tatsachen Rechnung zu tragen.

Auch der Übergang der Cyanbenzoesäure in Phtalimid erfährt hierdurch eine einfache Deutung, nicht nur der bei der Behandlung der in statu nascendi befindlichen Säure

mit Wasser, (Kuhara, Auger, Sandmeyer, Tiemann, Posner) sondern auch der beim Schmelzen. Will man von intramolekularen Atomverschiebungen dabei absehen, so kann man sich den Vorgang ungezwungen auch so vorstellen:



d. h. als extramolekularen Austausch von Anhydrid-Sauerstoff und Imidgruppe. Die Auffindung eines Additionsproduktes von je einem Molekül Phtalsäureanhydrid und Phtalimid seitens Auger kann diese Annahme nur stützen [1]).

Jedenfalls dürfte nach dem Gesagten auch der vierte Beweis für die unsymmetrische Struktur des Phtalychlorids zweifelhaft geworden sein.

ad 5) Dieser letzte Konstitutionsbeweis gründet sich auf die von I. Wislicenus erstmalig ausgesprochene Meinung, daß die Reaktionsprodukte von Phtalylchlorid mit organischen Natriumverbindungen vom Typ des Phtalyl-Malonesters (I) usw. unsymmetrisch konfiguriert seien [2]).

Diese Ansicht wurde von C. Bülow [3]) aufgenommen und auf den in analoger Weise erhältlichen Phtalylacetessigester (II) übertragen. Erst vor ganz kurzer Zeit noch zog Bülow [4]) den Schluß, weil dieser Ester unsymmetrisch gebaut sei, müsse es auch das Phtalylchlorid sein. Das Verhalten anderer ähnlicher Stoffe, so des Phtalylbenzoylacetons (III) [5]) und des Phtalylacetylacetons (IV) [6]) scheint

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) 22, 309 (1891).

[2]) Sitzungsber. d. Acad. d. Wissenschaften, München 1884, 217; Ber. 17, R. 529 (1884) — Ann. 242, 23 ff. (1887).

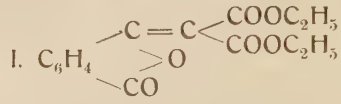
[3]) Ann. 236, 184 (1886); Ber. 38, 474 1906 (1905).

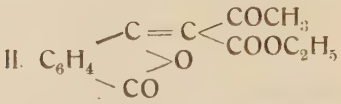
[4]) Ber. 38, 1906 (1905).

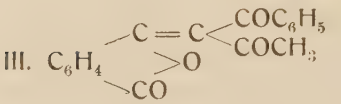
[5]) C. Bülow u. B Koch, Ber. 37, 577 (1904).

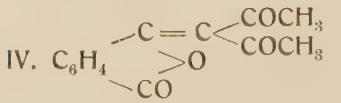
[6]) C. Bülow u. Deseniss Ber. 39, 2275 (1906).

ihm ebenfalls deren unsymmetrische Formel zu stützen und kann deshalb als weiterer Beweis für die Existenz eines unsymmetrischen Phtalylchlorids angesehen werden.

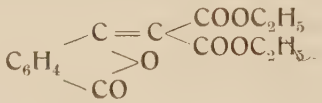








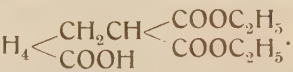
Die Gründe, welche I. Wislicenus zur Annahme der unsymmetrischen Formel des Phtalylmalonesters



veranlaßt haben, sind diese:

a) Der Ester wird durch Ammoniak in seine Komponenten bezw. deren Amide gespalten.

b) Reduktion mit Zink und Eisessig führt zu Benzylmalonester-o-carbonsäure,



c) Mit Natriumaethylat entsteht eine Verbindung, welche bei mehrtägigem Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° ein Öl liefert, das beim Verseifen Phtalsäure und Aethylmalonsäure gibt. Benutzt man an Stelle des Jodäthyls Chloressigester, so entsteht Benzoyl-o-carbonsäure-Aethenyltricarbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO-C\end{cases}\!\!\begin{matrix}=(COOH)_2\\<CH_2COOH,\end{matrix}$$

aus welcher bei der Spaltung Aethenyltricarbonsäure neben Phalsäure gebildet wird.

Es ist leicht einzusehen, daß diese Beweise nicht ausreichend sind Von vornherein leuchtet das hinsichtlich der Umsetzungen unter a und c ein: denn das erhaltene Phtaldiamid ist einmal symmetrisch gebaut, — was Wislicenus allerdings nicht annahm — zum anderen aber kann der Vorgang so viele Auslegungen erfahren, daß er als einwandsfreier Konstitutionsbeweis nicht angesehen werden kann. Der Mangel an Durchsichtigkeit ist auch der Umsetzung unter c vorzuwerfen. Von einigem Gewicht war allerdings das Ergebnis der Reduktion des Phtalylmalonesters mittels Zink und Eisessig, worüber sich Wislicenus folgendermaßen äußerte:[1])

„Die Entstehung einer solchen einbasischen Säure (Benzylmalonester-o-carbonsäure) durch Addition von vier Wasserstoffatomen zu einem neutralen Körper ist mit der möglichen symmetrischen Formel des Phtalylmalonesters nicht vereinbar. Letzterer sollte unter dieser Voraussetzung vielmehr in einen neutralen Körper von der Natur eines zweiwertigen Alkohols übergehen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}+4H=C_6H_4\begin{cases}CH(OH)\\CH(OH)\end{cases}\!\!>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5.\end{matrix}$$

„Ist dagegen eine COOH Gruppe durch ein zweites O-Atom laktonartig mit einem γ-ständigen C verbunden, so ist die Säurebildung durch Reduktionsmittel nicht nur möglich, sondern in zahlreichen Fällen bereits beobachtet worden."

$$C_6H_4\begin{cases}C=C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\\>O\\CO\end{cases}+4H=C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$$

[1]) Ann. 242, 33 (1887.)

„Auffallend ist nur die Leichtigkeit, mit welcher sich am Phalylmalonester diese Umwandlung vollzieht. Sie wird jedenfalls veranlaßt durch den gesättigten Zustand des zweiten, mit dem Lakton-O verbundenen C-Atoms, während die entsprechenden gesättigten Verbindungen, die Phalidkörper, Wasserstoff nur unter Übergang in Säuren aufnehmen, wenn sie mit HJ auf hohe Temperatur erhitzt werden."

Trotz dieser Bedenken galt der Ausfall der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig weiterhin als Kriterium der asymmetrischen Konstitution analoger Verbindungen, wie Arbeiten aus dem Institut von J. Wislicenus[1]) und in neuerer Zeit die Untersuchungen C. Bülow's dartun.

Gegen die von Wislicenus gegebene Auslegung des Reduktionsverlaufes haben nun vor kurzem J. Scheiber und P. Lungwitz[2]) den Einwand geltend gemacht, daß man sich den Vorgang auch so vorstellen könne:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!< \xrightarrow{H_2O} C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COCH<\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{Red.} C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2CH<\\COOH,\end{matrix}$$

d. h. daß man auch unter Zugrundelegung symmetrisch gebauter Phtalylderivate die Entstehung der in der Tat gebildeten Reduktionsprodukte erklären könne. J. Scheiber und P. Lungwitz bezogen sich dabei auf die Tatsache der geringen Stabilität von cyklischen Systemen mit gehäuften negativen Gruppen[3]), wie ja ein solches auch hier vorliegt:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}\text{Acide Gruppe}\\\text{Acide Gruppe.}\end{matrix}$$

Allerdings fehlte diesem Einwand noch die experimentelle Stütze, aber auch diese hat sich, wie weiter unten be-

---

[1]) Z. Beisp. E. O. Hüthig, Diss. Leipzig 1900, 17.
[2]) Diss. P. Lungwitz, Leipzig 1910, 28, 30.
[3]) Vergl. hierzu W. Wislicenus, Ann. 246, 350 (1888)

schrieben wird, beibringen lassen, weshalb also der Verlauf der Reduktion der sogenannten Phtalylderivate nicht mehr als Beweis gegen deren symmetrische Struktur herangezogen werden kann.

Auch das Verhalten der zur Erörterung stehenden Phtalylderivate gegenüber Phenylhydrazin glauben J. Scheiber und P. Lungwitz nur vermittels der symmetrischen Form erklären zu können.[1])

Zur weiteren Beweisführung des Vorliegens symmetrischer Stoffe wurde fernerhin das Verhalten des Broms gegen die betreffenden Phtalylderivate herangezogen. Im Hinblick auf die Tatsache der Indifferenz mancher Doppelbindungen[2]) zwischen mit negativen Gruppen behafteten C-Atomen gegenüber Brom kann man ja allerdings den Eintritt einer Addition im Sinne des Schemas

nicht mit Sicherheit erwarten. Der Umstand, daß weder Phtalylmalonester[3]) noch Phtalylacetessigester[4]) derartige Bromadditionsprodukte liefern, sprach also nicht für ihre symmetrische Stuktur, aber auch nicht dagegen. Wie

---

[1]) Diss. P. Lungwitz, Leipzig 1910, 18 u. a.

[2]) Die Literatur hierüber ist ziemlich umfangreich; es sei hingewiesen auf: Drewsen, Ann. 212, 164 (1882); L. Claisen u. Crismer, Ann. 216, 133, 140 (1883); Frost, Ann. 250, 158 (1889) und R. Müller, Ber. 26, 661 (1893); Carrick, J. f. p. Ch. 45, 504 (1892) usw.

[3]) J. Wislicenus, Ann. 242. S. 76 (1887) erhielt bei Einwirkung von Brom auf Dinatriumphtalyldimalonester Phtalylmalonester und Dibrommalonester, aber keinen bromierten Phtalylmalonester. Ebenso wenig gelang die Darstellung einer solchen Verbindung J. Scheiber und P. Lungwitz: Diss. Lungwitz, Leipzig 1910, 62.

[4]) Diss. P. Lungwitz, Leipzig, 1910, 87.

weiterhin gezeigt ist, kann man indes Phtalylacetessigester durch Brom in eine Substanz überführen, welche ein Kohlenstoffskelett mit 9 C-Atomen besitzt und durch Elimination von 5 C-Atomen aus dem Ausgangsester ($C_{14}H_{12}O_5$) entstanden ist. Die Bildung einer solchen Substanz kann indes nur unter Annahme der symmetrischen Struktur des Phtalylacetessigesters erklärt werden, weil bei einem laktoiden Ester Abspaltung des Acetessigesterradikales, d. h. also von 6 C-Atomen, zu erwarten stände.

Faßt man also die Ergebnisse der vorstehenden kritischen Betrachtungen zusammen, so ergibt sich, daß keine einzige Reaktion bekannt ist, welche die Existenz eines unsymmetrischen Phtalylchlorids beweisen könnte. Solange also eine solche Reaktion nicht aufgefunden ist, liegt nicht der geringste Grund vor, diesem Dichlorid eine andere als die symmetrische Formel zuzuerteilen. Die von einigen Autoren[1]) angenommene Isomerie im Sinne der symmetrischen bezw. der unsymmetrischen Formulierung wird dadurch zum mindesten unnötig, wiewohl keineswegs in Abrede gestellt werden kann und soll, daß an sich die Möglichkeit einer derartigen Isomerie durchaus nicht zu bezweifeln ist. Experimentelle Gründe stützen sie vorläufig aber nicht.

Was für das Phtalylchlorid gesagt worden ist, gilt auch für das Succinylchlorid, dessen Konstitution ohnehin von einer weit größeren Anzahl Forschern als symmetrisch angenommen wird[2]). Die Umsetzungen, welche zur Begründung einer unsymmetrischen Formel herangezogen zu werden pflegen, sind sämtlich auch mit der anderen Struktur zu deuten, wobei zum Teil die gleichen Beweismittel maß-

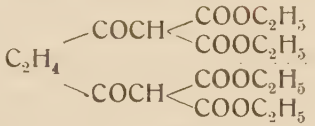
---

[1]) Vergl. d. Literaturzusammenstellg. von P. Lungwitz, Diss. Leipzig 1910, S. 43, 44.

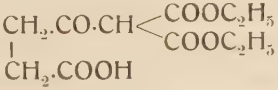
[2]) Wie oben, S. 44.

gebend sind wie bei den analogen Umsetzungen des Phtalylchlorids. Auf Einzelheiten sei jedoch nicht näher eingegangen. Erwähnt sei nur, daß neue Beweise für seine symmetrische Konfiguration von J. Scheiber u. P. Lungwitz durch den Nachweis der Entstehung eines symmetrischen Succinylmalonesters

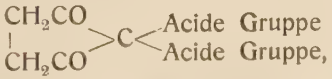
sowie symmetrischen Succinyldimalonesters



bei der Umsetzung von Succinylchlorid mit Natriummalonester erbracht worden sind[1]). Interessant ist ferner die Tatsache der Entstehung einer Säure



aus Succinylchlorid und Natriumacetessigester[2]); denn deren Existenz beweist ohne weiteres die große Neigung zur Aufspaltung eines Komplexes



wie ja auch bei der Reduktion der Phtalylderivate mittels Zinkstaub und Eisessig angenommen ist. Diese Säure verhält sich vollkommen wie eine Ketonkarbonsäure, worüber später einiges mitgeteilt ist.

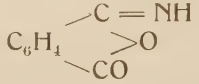
---

[1]) B. 42, 1320 (1909), Diss P. Lungwitz, Leipzig (1910) S 45 u. 51.

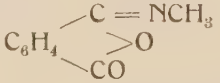
[2]) Diss. P. Lungwitz, S. 63.

Über die Absorption der sogenannten o-Cyanbenzoesäure im Ultravioletten.

Die vorangehenden Erörterungen stellen es als wahrscheinlich hin, daß die Hoogewerff'sche o-Cyanbenzoesäure in freier Form die Struktur eines Isophtalimids



haben könne, während sie in ihren Salzen wahrscheinlich die ihr zugeschriebene Konstitution besäße. Wie schon angedeutet, ist diese Möglichkeit des Vorliegens eines Isophtalimids auch von Auger, Allendorff, Hoogewerff und van Dorp erwogen worden. Auger vertritt die letztere Annahme, Allendorff glaubt auf Grund der aciden Eigenschaften der Substanz die Auffassung als freie Säure möglich erachten zu müssen, und Hoogewerff und van Dorp sehen die Struktur der o-Cyanbenzoesäure als bewiesen an. Ihre Auffassung wird auch als allgemein gültig erachtet. Das eventl. Vorliegen eines Isoimids weisen sie — wie erwähnt — damit ab, daß Methylisophtalimid (I) aus Methylphtalaminsäure (II)



I.

II.

mit dem, aus dem Silbersalz der Säure mittels Jodmethyl erhaltenen Methylester nicht identisch sei. Dies ist natürlich nicht stichhaltig. Beleuchtet man überhaupt die Versuche, die mit der sogen. o-Cyanbenzoesäure angestellt worden sind, in ihren einzelnen Phasen etwas näher, so muß man zu dem Schluß kommen, daß auf rein chemischem Wege wohl kaum absolut sichere Beweise für oder gegen ihre Existenz erbracht werden können; es müßte denn eine

Esterifizierungsmethode zur Anwendung gelangen, bei der eine Umlagerung der Verbindung ausgeschlossen wäre. Da aber selbst das in dem indifferenten Äther anwendbare Diazomethan keine einwandfreien Ergebnisse voraussehen läßt und andere Esterifizierungsarten erst recht nicht, so ist das Problem auf rein chemischem Wege eben nicht lösbar.

Zur Aufklärung schwieriger Konstitutionsfragen sind nun vielfach physikalische Methoden mit Erfolg gebraucht worden, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit, der Absorption usw. Derartige Wege sind insbesondere dann gangbar, wenn beständige und konstitutionell nahverwandte Verbindungen als Vergleichsobjekte herangezogen werden können. Dies ist nun im vorliegenden Falle möglich. Es wurde deshalb die Entscheidung auf physikalischem Wege angestrebt, wobei aus verschiedenen Gründen die Messungen der Absorptionen im Ultravioletten die Grundlage der vergleichenden Untersuchung bilden sollten.

Der leitende Gedanke bei der Ausführung dieser Absorptionsmessungen war der: Kommt der sogen. o-Cyanbenzoesäure wirklich diese Struktur zu, so muß sie ähnliche Absorptionen zeigen wie die m-Cyanbenzoesäure, die ja als solche besteht und ebenfalls nur Karboxyl und Cyan am Kern hat; hat sie hingegen die Isoimidstruktur, so wird sich dies aus der Ähnlichkeit ihrer Absorption mit der des Phtalimids ergeben müssen. Da ferner Methylester und ihre Muttersubstanzen ähnliche Absorptionsverhältnisse aufweisen,[1]) war weiterhin zu erwarten, daß die Absorption des Methylisophtalimids ähnlich derjenigen der o-Cyanbenzoesäure war, falls diese eben wirklich ein Isoimid darstellte.

Leider hat sich diese letzte Voraussetzung nicht experimentell prüfen lassen, indem es trotz wiederholter und mit peinlichster Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln ausgeführter

---

[1]) Baly und Wachsmuth, Spektroskopie, Berlin 1908, 325.

Versuche nicht möglich war, Methylisophtalimid darzustellen. Der Grund des Mißlingens kann nicht angegeben werden; denn die Angaben von Hoogewerff und van Dorp[1]) sind so bestimmt und lassen die wirkliche Isolierung des Produktes sowie die Beschäftigung mit ihm so deutlich erkennen, daß die Fehlversuche unerklärlich werden. Das Ergebnis der Messungen ist aber auch so eindeutig genug, um die an sich sehr interessante Untersuchung des Methylisophtalimids vorläufig wenigstens entbehrlich zu machen.

Außer der Untersuchung der sogen. o-Cyanbenzoesäure sowie der m-Cyanbenzoesäure in freier Form war auch die Prüfung der Absorption in alkalischer Lösung notwendig, um bei der Salzbildung eventuell erfolgende Strukturänderung erkennen zu können.

Bevor die Resultate der Messungen angeführt werden, sei zunächst über die Apparatur einiges bemerkt. Benutzt wurde ein Spektrograph mit Quarz-Flußspat Achromaten. Als Lichtquelle diente ein mit Hülfe eines sehr starken Induktoriums erzeugter Eisenfunke. Die den einzelnen Konzentrationen entsprechenden Absorptionen wurden, wie üblich, direkt untereinander photographiert, was Aufnahme der Absorption von 12 verschiedenen Konzentrationen auf eine Platte erlaubte. Als Kontrolle wurde am Anfang und Ende jeder Serie das Eisenspektrum photographiert. Die Ausmessung der Platten geschah nach der graphischen Methode unter Beziehung auf die Normallinien der Quarzlampe mit Quecksilberfüllung von Heraeus.

Die verwendeten Präparate wurden selbst dargestellt, soweit sie nicht fertig von Kahlbaum bezogen werden konnten; jedenfalls gelangten nur einwandsfreie Stoffe zur Verwendung, für deren Reinheit der richtige Schmelz- bezw. Siedepunkt garantierte. Als Lösungsmittel diente Alkohol; Wasser wurde nur bei den Bestimmungen in alkalischer

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 13, 98 (1894).

Lösung verwandt. Die Expositionszeit betrug bei allen Aufnahmen 35 Sekunden.

Untersucht wurden die Absorptionen von:

a) Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$,

b) Benzonitril, C_6H_5CN,

c) sog. o-Cyanbenzoesäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CN^{(1)}\\COOH^{(2)}\end{matrix}$ (?),

d) m-Cyanbenzoesäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CN^{(1)}\\COOH^{(3)}\end{matrix}$,

e) Phtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$,

f) Methylphtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH_3$,

g) Metylphtalaminsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CONHCH_3\\COOH\end{matrix}$.

a) Benzoesäure.

Die Absorption der Benzoesäure ist schon von Hartley und Hedley[1]) gemessen. Trotzdem schien es angebracht, die Absorptionskurve nochmals aufzunehmen, um eine unter gleichen äußeren Bedingungen erhaltene Platte als Vergleich zu haben. Die ermittelte Absorption gleicht der von Hartley und Hedley im allgemeinen, liegt allerdings etwas weiter im Ultravioletten.[2])

Zweck der mit Benzoesäure ausgeführten Messungen war der, die Wirkung einer zweifellosen COOH-Gruppe auf die Absorption kennen zu lernen und den Befund zu Vergleichen heranzuziehen.

[1]) Journ. Chem. Soc. 91, 319 (1907).

[2]) Mit derartig kleinen Abweichungen war von vornherein zu rechnen, da vorgenannte Autoren unter anderen Versuchsbedingungen arbeiteten. Während jene die Konzentration bei den einzelnen Belichtungen beibehielten und nur die Schichtendicke der Lösungen durch Verstellung des Aufnahmegefäßes für die Lösung änderten, wurden hier die Konzentrationen bei gleicher Schichtendicke verringert.

Tabelle I.[1])

Absorption der Benzoesäure in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorptionen in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
26,55	265,5	2,42	287,5	3484
20,50	205,0	2,31	287,0	3484
14,34	143,4	2,16	286	3496
12,59	125,9	2,10	285	3508
10,62	106,2	2,03	285	3508
9,69	96,9	1,99	284	3521
7,86	78,6	1,89	284	3521
7,08	70,8	1,85	283	3533
5,65	56,5	1,75	281, B. $^{257}/_{253}$	3558, B. $^{3891}/_{3952}$
4,14	41,4	1,62	280, B. $^{261,5}/_{250}$	3571, B. $^{3831}/_{4000}$
3,15	31,5	1,50	247	4048
3,05	30,5	1,48	246	4065
2,42	24,2	1,38	246	4065
1,79	17,9	1,25	245	4081
1,35	13,5	1,13	244,5	4090
1,00	10,0	1,00	243,5	4106

b) Benzonitril.

Da weiterhin die Beeinflussung der Absorption durch eine Nitrilgruppe festgestellt werden mußte, wurden die Absorptionsverhältnisse des Benzonitrils bestimmt. Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde vor der Verwendung nochmals destilliert und siedete bei 191°. Die ziffernmäßigen Beziehungen zwischen der Konzentration und der Absorption finden sich in Tabelle II.

---

[1]) Einheit der Schichtdicke ist 1 cm = 10 mm einer $N/_{1000}$-Lösung.

Tabelle II.

Absorption des Benzonitrils in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorptionen in Wellenlängen	Grenzen der Absorptionen in Schwingungszahlen
29,69	296,9	2,47	280	3571
19,00	190,0	2,28	279,5	3578
16,96	169,6	2,23	278,5 B. $^{247}/_{242,5}$	3591 B. $^{4044}/_{4125}$
13,68	136,8	2,14	279,5 B. $^{250}/_{242}$	3578 B. $^{4003}/_{4132}$
11,97	119,7	2,08	278,5 B. $^{254}/_{241,5}$	3591 B. $^{3937}/_{4141}$
9,85	98,5	1,99	279 B. $^{255}/_{241,5}$	3584 B. $^{3921}/_{4141}$
6,49	64,9	1,81	272 B. $^{262}/_{240}$	3676 B. $^{3816}/_{4167}$
5,37	53,7	1,73	239	4184
4,93	49,3	1,69	240	4167
3,97	39,7	1,60	239	4187
3,02	30,2	1,40	239	4187
2,47	24,7	1,39	239	4187
1,69	16,9	1,22	238	4201
1,23	12,3	1,09	238	4201

c) o-Cyanbenzoesäure.

Die Darstellung der o-Cyanbenzoesäure erfolgte nach den Angaben von I. Hoogewerff und van Dorp.[1])

Ein Mol. Phtalylchlorid ließ man aus einem Scheidetrichter in eine gekühlte Ammoniaklösung (drei Mol.) unter beständigem Umrühren eintropfen. Der Chlorid löste sich allmählich bis auf einen geringen Rest auf, von dem abfiltriert werden konnte. Das klare Filtrat wurde dann unter Kühlung mit Salzsäure versetzt, wobei es zu sofortiger Abscheidung der sogenannten o-Cyanbenzoesäure kam. Man saugte den Krystallbrei ab, wusch sorgfältig mit kaltem Wasser aus, troknete auf Ton, und krystallisierte endlich

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas. 11, 94 (1892).

das Rohprodukt aus mäßig warmem Alkohol unter Zusatz von Wasser um. Auf diese Weise wurden schöne, ziemlich lange Nadeln erhalten, welche durchaus luftbeständig waren und beim Schmelzen in das isomere Phtalimid übergingen. Das Präparat schmolz im Schwefelsäurebad zwischen 175° und 185° zu einer klaren Flüssigkeit, welche fast sofort wieder fest wurde und hierauf den Schmelzpunkt 231° Grad aufwies.

Die Absorption wurde in Alkohol und in verdünnter Natronlauge (2 Mol) gemessen. Nach Beendigung der Versuche wurde die Substanz wieder gewonnen und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Sie erwies sich als unverändert. Die gefundenen Absorptionen beziehen sich deshalb also tatsächlich auf die sogenannte o-Cyanbenzoesäure und nicht etwa auf ein Umwandlungsprodukt.

Tabelle III.

Absorption der sogen. o-Cyanbenzoesäure in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorptionen in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
14,39	143,9	2,16	296	3378
11,22	112,2	2,05	296	3378
8,76	87,6	1,94	296	3378
6,65	66,5	1,82	295	3390
5,19	51,9	1,71	294	3401
4,06	40,6	1,61	294 B. $^{263}/_{255}$	3401 B. $^{3802}/_{3921}$
3,24	32,4	1,51	294 B. $^{263}/_{253}$	3401 B. $^{3802}/_{3952}$
2,46	24,6	1,39	293 B. $^{275}/_{252,5}$	3413 B. $^{3636}/_{3960}$
1,92	19,2	1,28	292,5 B. $^{276}/_{252}$	3419 B. $^{3693}/_{3968}$
1,48	14,8	1,17	251,5	3976
1,15	11,5	1,06	251	3984
0,90	9,0	0,95	249	4015
0,66	6,6	0,82	248	4032
0,54	5,4	0,73	246,5	4056

Tabelle IV.
Absorption der sogen. o-Cyanbenzoesäure in wässr. Natronlauge (2 Mol.)

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in mm	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorptionen in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
13,61	136,1	2,13	296	3378
10,88	108,8	2,04	296	3378
8,27	82,7	1,92	294	3401
6,29	62,9	1,80	294	3401
4,64	46,4	1,67	294	3401
3,58	35,8	1,55	292 B. $^{263}/_{258}$	3424 B. $^{3802}/_{3876}$
2,83	28,3	1,45	292 B. $^{263}/_{255}$	3424 B. $^{3802}/_{3911}$
2,20	22,0	1,34	291 B. $^{275}/_{253}$	3436 B. $^{3636}/_{3952}$
1,68	16,8	1,22	251,5	3976
1,29	12,9	1,11	249	4015
1,03	10,3	1,01	248	4032
0,79	7,9	0,90	247	4048
0,61	6,1	0,78	245	4081

d) m-Cyanbenzoesäure.

Während die Hoogewerff'sche o-Cyanbenzoesäure in sehr guter Ausbeute erhalten wurde, konnte die m-Cyanbenzoesäure nach der Vorschrift von Sandmeyer[1]) schon im ungereinigten Zustande in nur relativ geringer Menge gewonnen werden. Die über das Bariumsalz gereinigte Säure stellte ein anscheinend amorphes Pulver dar, dessen Kristallstruktur erst unter dem Mikroskop erkennbar wurde. Letzterer Umstand erweckte schon den Anschein, als ob die Konstitution der Verbindung eine andere sein könnte als die der sog. o-Cyanbenzoesäure. Der Schmelzpunkt lag, wie verlangt, bei 217°. Anzeichen irgend welcher Umlagerungen im Schmelzfluß waren nicht zu beobachten.

[1]) Ber. 18, 1499 (1885).

Tabelle V.

Absorption der m-Cyanbenzoesäure in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorption in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
16,33	163,3	2,21	292	3424
9,79	97,9	1,99	291	3436
7,84	78,4	1,89	290	3448
6,11	61,1	1,79	290 B. $^{262,5}/_{249,5}$	3448 B. $^{3809}/_{4008}$
4,71	47,1	1,67	281 B. $^{275}/_{246,5}$	3558 B. $^{3636}/_{4056}$
3,53	35,3	1,55	245,5	4073
2,61	26,1	1,42	245	4081
1,98	19,8	1,30	243,5	4106
1,49	14,9	1,17	242,5	4124
1,13	11,3	1,05	242	4132
0,85	8,5	0,93	241	4149
0,64	6,4	0,81	240	4167

Tabelle VI.

Absorption der m-Cyanbenzoesäure in wässr. Natronlauge. (2 Mol.)

8,16	81,6	1,91	290	3448
6,53	65,3	1,81	289	3460
5,23	52,3	1,72	289	3460
3,92	39,2	1,59	280 B. $^{276}/_{251,5}$	3571 B. $^{3623}/_{3976}$
3,09	30,9	1,49	250	4000
2,32	23,2	1,36	247	4048
1,69	16,9	1,23	245	4081
1,35	13,5	1,13	244	4098
0,97	9,7	0,99	243	4115
0,69	6,9	0,84	242	4132
0,53	5,3	0,72	241	4149
0,42	4,2	0,62	240	4167

e) Phtalimid.

Das Absorptionsvermögen des Phtalimids ist bereits ermittelt worden.[1]) Es erschien jedoch aus den schon bei der Benzoesäure hervorgehobenen Gründen angebracht, dasselbe nochmals festzustellen.

Zur Verwendung gelangte ein aus Alkohol umkristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 231°.

Tabelle VII.

Absorption von Phtalimid in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorption in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
20,60	206,0	2,31	317	3154
14,85	148,5	2,17	317	3154
10,99	109,9	2,04	317	3154
8,13	81,3	1,91	315	3174
6,18	61,8	1,79	314	3184
4,64	46,4	1,67	313	3195
3,57	35,7	1,55	310, B. $^{262,5}/_{247}$	3226, B. $^{3709}/_{4048}$
2,78	27,8	1,44	308, B. $^{273,5}/_{245,5}$	3246, B. $^{3656}/_{4073}$
2,06	20,6	1,31	305, B. $^{275}/_{241,5}$	3279, B. $^{3636}/_{4090}$
1,44	14,4	1,16	303, B. $^{284}/_{243}$	3300, B. $^{3521}/_{4115}$
0,98	9,8	0,99	243	4115
0,73	7,3	0,86	243	4115

f) Methylphalimid.

Das Methylphtalimid wurde nach der von C. Graebe und Pictet gegebenen Vorschrift[2]) aus Phtalimidkalium durch Umsetzung mit Jodmethyl im Einschlußrohr erhalten. Aus Alkohol umkristallisiert, bildete es schöne weiße, bei

[1]) Hartley und Hedley, Journ. Chem. Soc. 91, 316 (1907).
[2]) Ber. 17, 1174 (1884).

132° schmelzende Nadeln. Die Absorptionsverhältnisse scheinen noch nicht studiert zu sein.

Tabelle VIII.

Absorption von Methylphtalimid in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtend.	Grenzen der Absorptionen in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
10,43	104,3	2,02	317	3154
8,35	83,5	1,92	316	3165
6,51	65,1	1,81	315, B. $^{258}/_{248,5}$	3174, B. $^{3879}/_{4024}$
5,33	53,3	1,73	314, B $^{262,5}/_{248}$	3184, B. $^{3709}/_{4032}$
4,30	43,0	1,63	311, B. $^{275}/_{247,5}$	3215, B. $^{3636}/_{4040}$
3,44	34,4	1,54	310, B. $^{276}/_{247}$	3226, B. $^{3623}/_{4048}$
2,72	27,2	1,43	310, B. $^{280}/_{246,5}$	3226, B. $^{3571}/_{4057}$
2,16	21,6	1,33	303, B. $^{285,5}/_{246}$	3300, B. $^{3503}/_{4065}$
1,69	16,9	1,23	245,5	4073
1,33	13,3	1,12	245,5	4073
1,05	10,5	1,02	245	4081
0,81	8,1	0,91	245	4081

g) Methylphtalaminsäure.

Nach Vorschrift von Hoogewerff und van Dorp[1]) durch Auflösen von Phtalsäureanhydrid in Methylamin (1 Mol. auf 2 Mol.), Abscheiden des Reaktionsproduktes mittels Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt, bildete die Methylphtalaminsäure ein bei 135° (nicht ganz scharf) schmelzendes weißes, kristallinisches Pulver. Die Messung ihrer Absorption geschah deshalb, weil bekanntlich Phtalimid leicht in Phtalaminsäure übergeht, was von vornherein natürlich auch für Isophtalimid (und eventl.

[1]) Rec. trav. Chim. des Pays-Bas 13, 98 Anm. (1894).

o-Cyanbenzoesäure) nicht ausgeschlossen ist.[1]) Da die Absorption der Methylderivate nicht besonders von der der Stammsubstanz abweicht, wurde die Methylphtalaminsäure der Phtalaminsäure vorgezogen, denn letztere ist nicht ganz leicht in reinem Zustande darzustellen.

Tabelle IX.

Absorption der Methylphtalaminsäure in Alkohol.

Normalität der Lösung i. N/1000	Relative Schichtendicke in m/m	Logarithmen d. rel. Schichtendicke	Grenzen der Absorption in	
			Wellenlängen	Schwingungszahlen
12,77	127,7	2,11	290,5	3442
10,22	102,2	2,01	290	3448
8,17	81,7	1,91	290	3448
6,62	66,2	1,82	290	3448
5,16	51,6	1,71	289	3460
4,14	41,4	1,62	287	3484
3,28	32,8	1,52	284,5, B. $^{262,5}/_{255}$	3515, B. $^{3809}/_{3921}$
2,62	26,2	1,42	252	3968
2,08	20,8	1,32	250	4000
1,67	16,7	1,22	248	4032
1,34	13,4	1.13	246	4065
1.06	10,6	1,02	244	4098
0,85	8,5	0,93	243	4115

Diskussion der Resultate.

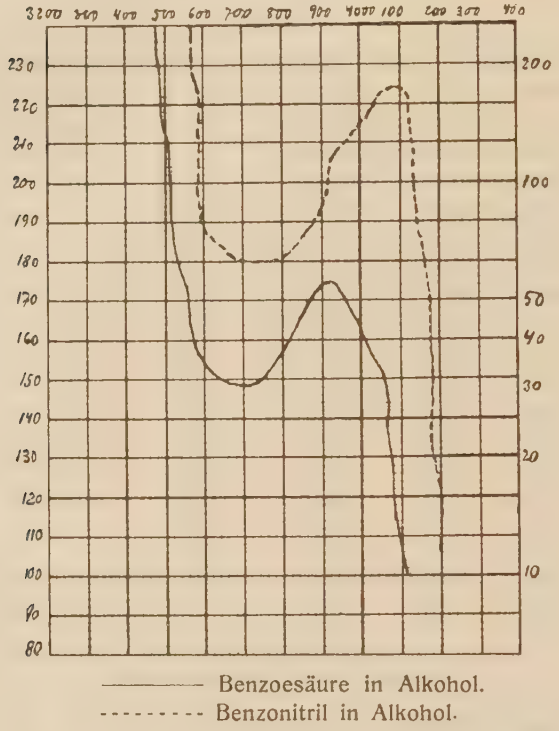
Stellt man die Versuchsergebnisse graphisch in der von Hartley und Baly[2]) angegebenen Weise dar, indem man die Logarithmen der Schichtendicken als Ordinaten,

[1]) So erklärt z. B. Auger die aciden Eigenschaften des Isophtalimids durch eine geringe Beimengung von Phtalaminsäure: l. c. S. 308.

[2]) Baly und Wachsmut, Spektroskopie, Berlin, J. Springer, 1908, S. 320.

die jeweiligen Grenzen der Absorption, ausgedrückt in Schwingungszahlen, als Abscissen benutzt, dann resultieren Absorptionskurven, die direkt miteinander vergleichbar sind.

Tafel I.

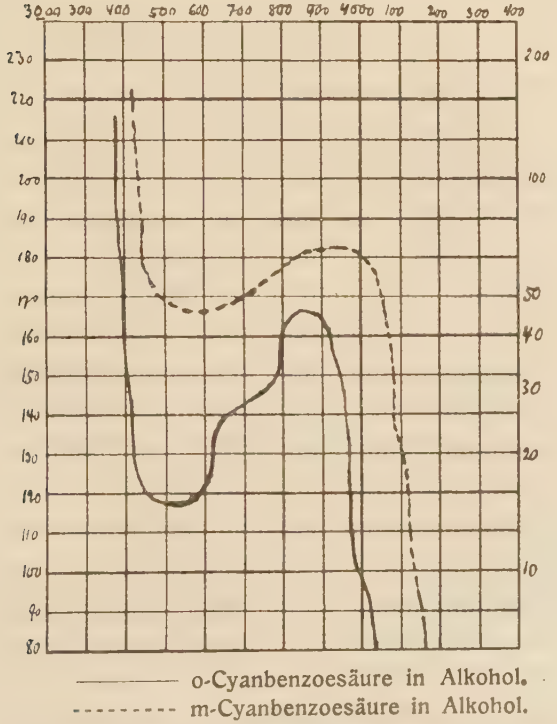


——— Benzoesäure in Alkohol.
--------- Benzonitril in Alkohol.

Wie die Kurven (Tafel I) der Benzoesäure und des Benzonitrils erkennen lassen, wird bei einer Mischung dieser beiden Verbindungen — gegenseitige Indifferenz vorausgesetzt — nur die Absorption der Benzoesäure in Erscheinung treten. Dieser Umstand läßt erwarten, daß in einer Cyanbenzoesäure, wo doch ebenfalls nur Karboxyl und Nitril vorhanden sind, sich die Absorptionsverhältnisse

mehr derjenigen der Benzoesäure als des Benzonitrils nähern werden. Mit dieser Voraussetzung rechnend, muß es also gelingen, bei der sogen. o-Cyanbenzoesäure eventl. vorhandenes Karboxyl nachzuweisen, zumal ja in der m-Cyanbenzoesäure ein einwandfreies Versuchsobjekt gegeben ist.

Tafel II.



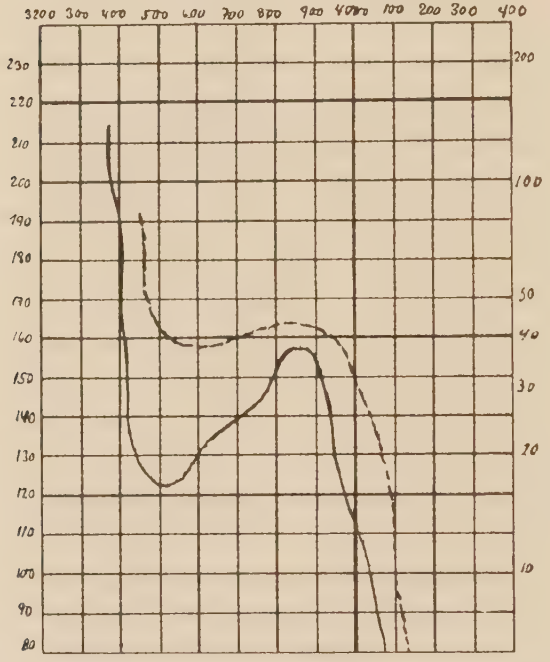
In der Tat zeigt die m-Cyanbenzoesäure eine Absorption in vermutetem Sinne. (Tafel II.)

Ganz andersartig ist hingegen die Schwingungskurve der sogen. o-Cyanbenzoesäure (Tafel II), indem hier eine sehr starke selektive Absorption in Erscheinung tritt. Gleiche

Absorptionsverhältnisse weisen aber Phtalimid und Methylphtalimid auf (Tafel IV). Es kann das wohl kaum anders aufgefaßt werden, als ein Hinweis darauf, daß eben die sogen. o-Cyanbenzoesäure in Wahrheit Isophtalimid ist.

Nicht ganz so eindeutig sind die in wässerig-alkalischer Lösung festgestellten Absorptionsverhältnisse.

Tafel III.

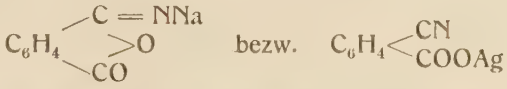


——————— o-Cyanbenzoesäure in verd. Natronlauge.
---------- m-Cyanbenzoesäure in verd. Natronlauge.

Eine Abschwächung der selektiven Absorption unter dem Einfluß des Aetznatrons ist bei beiden Cyanbenzoesäuren (Tafel III) unverkennbar, von einer Analogie der Absorption ist indes keine Rede. Während also auf Grund

der Tatsache der Übereinstimmung von o-Cyanbenzoesäure-aethylester aus dem Silbersalz der sogen. o-Cyanbenzoesäure und Jodaethyl einerseits, dem Anthranilsäureaethylester mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion anderseits, die Vermutung nahegelegt wird, daß o-Cyanbenzoesäure wenigstens in Form des Salzes erhalten werde, läßt der optische Befund diesen Schluß nicht zu. Zur Erklärung dieser Verschiedenheit des chemischen und physikalischen Ergebnisses kann man entweder weitgehende Hydrolyse

annehmen oder auch Verschiedenheit in der Konstitution des Natriumsalzes und des Silbersalzes:



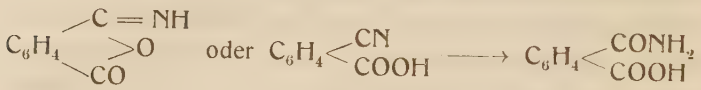
völlig befriedigend sind diese Deutungen vorerst aber nicht [1]).

Es wird noch weiterer Versuche bedürfen, bis die sich hier ergebenden Schwierigkeiten Aufklärung finden werden.

---

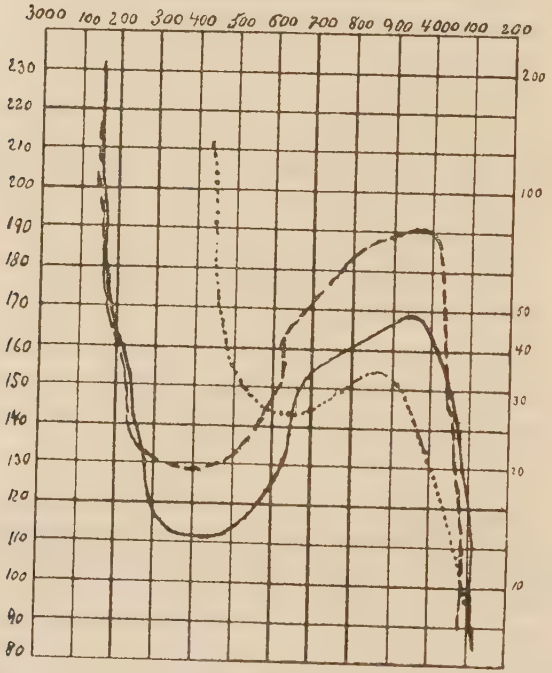
[1]) Nach Acre und a., Ber. 41, 3199 (1908) wäre eventl. Vorliegen eines Gemisches von O- und N-Natriumverbindung anzunehmen, was dem obigen optischen Befund durchaus Rechnung tragen würde. Ebenso wäre nach Acree dem Ag-Salz eine andere Konstitution zuzuschreiben als dem Na-Salz. Die von Michael, Ber. 43, 621 (1910) gegenüber Acree gemachten Einwände erscheinen vielleicht doch nicht in vollem Umfange berechtigt zu sein; denn, wenn man die Bildung des o-Cyanbenzoesauren Äthyls aus dem Ag.-Salz nach der Additionstheorie von Michael auch erklären kann, so bleibt doch immer noch die Frage nach der Konstitution des Na-Salzes zu beantworten. Eine analoge Formulierung wie die für das Ag-Salz angenommene widerspricht jedenfalls dem Ergebnis der Absorptionsmessung.

Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, daß eine Hydrolyse der sogen. Cyanbenzoesäure etwa zu Phtalaminsäure



nicht in Frage kommen wird.

Tafel IV.



——— Phtalimid in Alkohol
---------- Methylphtalimid in Alkohol
Methylphtalaminsäure.

Gegen eine solche Annahme spricht nicht nur die Tatsache des Nichtentstehens von sogen. o-Cyanbenzoesäure aus Phtalaminsäure, sondern auch der optische Befund, indem

Methylphtalaminsäure (Tafel IV) selbst in alkoholischer Lösung eine nur geringe selektive Absorption zeigt, die völlig verschieden ist von der durch eine sehr starke Bande charakterisierten Absorption der sogen. o-Cyanbenzoesäure in alkalischer Lösung.

Mag aber die Deutung dieser Verhältnisse ausfallen wie sie wolle, der auffällige Unterschied im optischen Verhalten der beiden Cyanbenzoesäuren ist vorhanden und beweist auf alle Fälle deren Strukturverschiedenheit.

Über das Verhalten von Benzoyl-Malonester und Benzoylacetessigester bei der Reduktion mittels Zink und Eisessig.

Wie angedeutet, hatte J. Wislicenus die symmetrische Formel des Phtalylmalonesters

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

deshalb verworfen, weil ihm die Entstehung von Benzyl-Malonester-o-carbonsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\COOH\end{matrix}\cdot CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

bei der Reduktion dieses Esters mittels Zink und Eisessig nicht damit im Einklang zu stehen schien. J. Wislicenus hatte für den Fall des Vorliegens eines symmetrischen Esters Bildung eines Alkohols

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\CH(OH)\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

erwartet.

Nun muß allerdings zugegeben werden, daß diese letzte Ansicht insofern eine Stützung erfährt, als Ketone nach den Untersuchungen von K. Elbs und Schmitz durch Zinkstaub und Eisessig wohl in Pinakone überführt werden

können, niemals aber Reduktion von CO zu CH_2 stattfindet [1]). Auch sonst hat sich in der Literatur kein Fall dieser letzteren Art des Reduktionsverlaufes finden lassen.

Bei näherer Überlegung drängte sich jedoch die Ansicht auf, daß bei Acyl-Malonestern und ähnlichen Produkten die Verhältnisse ein wenig anders lägen als bei einfachen Ketonen. Hielt man z. B. an der Ansicht fest, daß bei der Reduktion mittels Zinkstaub und Eisessig wohl Wasserstoff an Doppelbindungen angelagert werden kann, Hydroxyl dagegen intakt bleibt, so konnte man sich den Reduktionsverlauf bei Acyl-Malonestern auch im Sinne des folgenden Schemas denken:

$$RCOCH\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \longrightarrow RC(OH)=C\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \longrightarrow$$

$$RCH(OH)-CH\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \longrightarrow RCH=C\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$$

$$\longrightarrow RCH_2CH\langle^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$$

Das will sagen: Der Ester erleidet zunächst Enolisation, also eine in Eisessig ganz selbstverständliche Umwandlung. An die derart ausgebildete Doppelbindung lagert sich Wasserstoff an, wobei ein sekundärer Alkohol gebildet wird Dieser verliert in statu nascendi unter dem Einfluß des heißen Eisessigs ein Molekül Wasser, und der auf diese Weise entstehende ungesättigte Ester wird sofort wieder zum gesättigten Produkte reduziert, sodaß der Endeffekt in einer Reduktion von CO zu CH_2 besteht.

Da nun Stoffe von der Konstitution der Phtalylmalonesters leicht durch Wasser und andere Agentien Spaltung erleiden, eine partielle Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

[1]) Journ. prakt. Chem 51, 591 (1895); fette Ketone, sowie diejenigen aromatischen Ketone, bei welchen die CO-Gruppe mit keinem aromatischen Kern unmittelbar verknüpft ist, werden nicht verändert.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}COH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\\COOH\end{matrix}$$

also ohne weiteres als zulässige Annahme erscheint, so ist damit der Fall der Reduktion von Phtalylmalonester und ähnlichen Produkten zu Derivaten der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2CH=\\COOH\end{matrix}$$

auf den einfachen Fall des eventuellen Reduktionsverlaufes bei Monoacyl-Malonestern und analogen Stoffen zurückgeführt. Gelang also der Nachweis, daß z. B. Benzoyl-Malonester durch Zinkstaub und Eisessig zu Benzyl-Malonester reduziert werden kann,

$$C_6H_5COCH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \dashrightarrow C_6H_5CH_2CH<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

so waren die von J. Wislicenus geäußerten Bedenken hinfällig, und es stand das Ergebnis der Reduktionsversuche der Annahme symmetrischen Phtalylmalonesters und analoger Verbindungen nicht mehr entgegen. — Der Versuch hat in diesem Sinne entschieden.

Die Reduktion wurde in folgender Weise vorgenommen: In eine Lösung von 10 g Benzoyl-Malonester in 100 ccm Eisessig trug man unter Kühlung und wiederholtem Umschütteln allmählich 10 g Zinkstaub ein, ließ einige Stunden stehen und erhitzte darauf ebensolange auf dem Wasserbade. Das Ungelöste wurde nun durch Filtration abgetrennt, und das klare Filtrat nach Verdünnung mit Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen. Da Benzoyl-Malonester mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, sondern unter diesen Bedingungen nur partiellen Zerfall in Benzoesäure und Malonester erleidet, so enthielt das wässerige Destillat lediglich Malonester und den eventuell gebildeten Benzyl-malonester.[1]) Letzterer nun gab sich schon bei der Destil-

[1]) Außerdem natürlich Essigsäure.

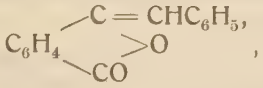
lation infolge seines charakteristischen Geruches zu erkennen, was also auf die erfolgte Reduktion von CO zu CH_2 hinwies. Um nun einen einwandsfreien Beweis für das Vorhandensein von Benzylmalonester in dem trüben und mit Öltropfen durchsetzten wässerigen Destillat zu gewinnen, wurde Verseifung zu Benzylmalonsäure versucht. Dies geschah in folgender Weise. Das etwa zwei Liter betragende Destillat wurde mit überschüssigem Ätzkali (ungefähr 150 g), versetzt und einige Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete alkalische Lösung, der durch Ausschütteln mit Äther etwa noch unverseifter Ester entzogen war, säuerte man darauf mit H_2SO_4 an und extrahierte die in Freiheit gesetzte Benzylmalonsäure mit Äther. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten einen weißen Rückstand von eigentümlich honigartigem Geruch, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol weiße Blättchen darstellte und bei 120° schmolz, mithin als Benzylmalonsäure anzusprechen war. Beim Zusammenschmelzen mit synthetischer Benzylmalonsäure (Kahlbaum) zeigte sich keine Schmelzpunktsdepression.

Es war also hiermit nachgewiesen, daß Benzoylmalonester mittels Zinkstaub in Eisessiglösung zu Benzylmalonester reduziert werden kann.

Ein gleiches Ergebnis lieferte die Reduktion des Benzoylacetessigesters. Das Auftreten des charakteristischen Geruches von Benzylacetessigester und die violette Färbung des mit alkoholischer Eisenchloridlösung versetzten Destillates erschien zum Beweise hinreichend, daß eine Reduktion im beabsichtigten Sinne stattgefunden hatte, zumal ja im voraufgehenden Falle ein einwandsfreier Beweis geliefert war.[1])

[1]) Benzoylacetessigester ist fast geruchlos und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Alkoholisches Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung blutrot.

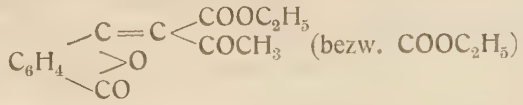
Diesen beiden Reduktionsversuchen wurde ein solcher mit Benzalphtalid



einem zweifellosen Lakton mit einer Doppelbindung am Laktonkohlenstoff, gegenübergestellt. Bei gleicher experimenteller Anordnung und selbst nach zweitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade, konnte keine Reduktion herbeigeführt werden. Außer unverändertem Benzalphtalid ließ sich kein anderes Produkt wieder isolieren. Auch dieses Ergebnis kann nur für die vorher geäußerten Ansichten sprechen.

Über die Einwirkung von Brom auf Phtalylacetessigester.

Wie J. Scheiber und P. Lungwitz[1]) gefunden haben, reagiert Phtalylacetessigester in Eisessiglösung nicht mit Brom, indem die molekulare Mischung der Komponenten selbst nach 36 Stunden noch unverändert rot war und beim Aufarbeiten nur Phtalylacetessigester zurückgewinnen ließ. Dieser Befund deckte sich mit der Beobachtung von J. Wislicenus, daß Phtalylmalonester gegen Brom ziemlich beständig ist.[2]) Auch beim Succinylmalonester trat nach Reubold keine Bromaddition ein.[3]) Letztere Tatsache ist besonders interessant, weil man zwar bei einem Phtalylacetessigester, bezw. Phtalylmalonester der Formel



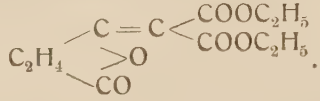
---

[1]) Diss. P. Lungwitz, Leipzig (1910), S. 87.

[2]) Ann. 242, 76 (1887); es entstand nur eine geringe Menge eines öligen Zersetzungsproduktes.

[3]) Diss. Reubold, Leipzig, (1897) S. 18.

Indifferenz einer eventuell vorhandenen Doppelbindung erwarten kann,[1]) kaum hingegen bei einem Succinylmalonester der Konfiguration



[2])

Bei der Analogie im Verhalten des Phtalylchlorids und Succinylchlorids konnte dies nur auf symmetrische Struktur der genannten Stoffe hindeuten, indirekt also auf eine symmetrische Formel der beiden Chloride.

Gelegentlich einer Wiederholung der Versuche von P. Lungwitz über das Verhalten des Phtalylacetessigesters gegenüber Brom wurde nun gefunden, daß doch allmählich Entfärbung eintrat. Die betreffende Reaktionsmischung hatte im offenen Reagensglas am Licht gestanden und entwickelte reichlich Bromwasserstoff. Dies schloß die Annahme einer Addition des Broms zwar von vornherein aus; im Hinblick auf die früher gefundene Indifferenz des Phtalylacetessigesters erschien indes Aufklärung der Reaktion trotzdem geboten. Die zu letzterem Zwecke angestellten Versuche haben nun folgendes ergeben.

Brom reagiert in jedem Fall mit Phtalylacetessigester, wenn man nicht peinlichst für Abschluß von Feuchtigkeit sorgt, was rein zufällig bei den Versuchen von P. Lungwitz der Fall gewesen war.[3]) Auch die Qualität des Eisessigs ist von Einfluß, indem reinster, sogen. molekularer Eisessig die Reaktion erheblich verzögert. Beschleunigend wirkt auch das Licht, sodaß es scheint, als ob in erster Linie nicht der Phtalylacetessigester, sondern der Eisessig

[1]) Vergl. Anm. 2. auf S. 29.

[2]) Bemerkt sei, daß Benzalphtalid Brom ohne weiteres addiert.

[3]) Die Bromierung war in einem Bromierungsapparat nach Volhard ausgeführt.

vom Brom angegriffen wird, Dabei bildet sich dann Bromwasserstoff, welcher natürlich den Ester in manigfacher Weise verändern kann.

Ein einheitliches Reaktionsprodukt konnte auf folgendem Wege erhalten werden: 5 g Phtalylacetessigester[1]) wurden in 50 cbm gewöhnlichen Eisessigs suspendiert und alsdann mit 3 Mol. = ca. 10 g Brom versetzt. Das Gefäß wurde mit einem Stopfen lose verschlossen und blieb unter öfterem Umschütteln ca. 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit entfärbt und entwickelte reichliche Mengen von HBr. Zusatz von Wasser schied ein dickes, gelblich weißes Oel ab, welches mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann in heißem Alkohol aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich feine verfilzte Nädelchen ab, welche abgesaugt, auf Ton getrocknet und schließlich noch einmal aus Alkohol umkristallisiert wurden. So dargestellt, schmolzen sie scharf bei 93°—94°.

Anwendung größerer Mengen Broms hatte die reichliche Bildung öliger Produkte zur Folge, in denen wahrscheinlich ein Gemisch bromierter Acetessigester zu sehen ist. Wenigstens deutete ihre Rotfärbung durch alkoholisches Eisenchlorid, sowie ihr eigentümlich esterartiger Geruch darauf hin. Ihre Entstehung erschwert die Isolierung des festen Reaktionsproduktes ganz erheblich. Anwendung geringerer Brommengen hingegeben liefert nur wenig von dem vorhin angeführten Produkte.

Die Aufklärung der Natur des festen Reaktionsproduktes ist — wenigstens mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit — möglich gewesen. Daß die Verbindung Brom enthielt, war ohne weiteres festzustellen. Dieses Brom sitzt auch nicht sehr fest, sondern konnte schon durch alkoholisches

---

[1]) Der Ester wurde durch Umsetzung von Natriumacetessigester mit Phtalylchlorid dargestellt.

Silbernitrat abgespalten werden, ein Beweis dafür, daß es nicht in den Benzolkern eingetreten sein konnte. In Natronlauge und Natriumkarbonat ist die Verbindung nur ganz allmählich löslich; sie enthält also keine Karboxylgruppe. Dabei bilden sich gelbrote bis rote Lösungen — je nach der Konzentration —, deren Farbe durch Zusatz von Salzsäure verschwindet. Ein Wiedergewinnen der Verbindung oder eines Zersetzungsproduktes war indes auf diesem Wege nicht möglich. Bei der Einwirkung des Alkalis wird außerdem ebenfalls Brom aus dem Molekül herausgenommen, denn die mit Salpetersäure angesäuerte alkalische Flüssigkeit gibt auf Zusatz von Silbernitrat sofortige Bromsilberabscheidung.

Die Analysen führten zu Werten, welche für eine Verbindung $C_9H_7O_5Br$. stimmen:

Analysen.

0,1516 g gaben 0,0332 g H_2O u. 0,2162 g CO_2
0,1696 g gaben 0,0376 g H_2O u. 0,2384 g CO_2
0,1200 g gaben 0,0820 g Ag.Br.

Berechnet:	H = 2,54 %	Gefunden: H = 2,43; 2,47 %
($C_9H_7O_5Br$.)	C = 39,27 %	C = 38,89; 38,4 %
	Br. = 29,09 %	Br. = 29,08 %

Dieser Annahme entspricht auch der Ausfall einer Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig nach der kryoskopischen Methode.

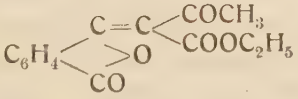
Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig = 21,1g; K = 39

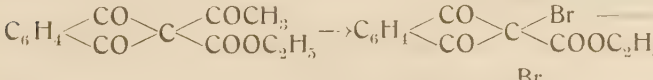
0,0660 g gaben $\Delta_{,}$ = 0,045°; $M_{,}$ = 271
0,1588 g gaben $\Delta_{,,}$ = 0,110°; $M_{,,}$ = 267
0,2630 g gaben $\Delta_{,,,}$ = 0,174°; $M_{,,,}$ △ 276

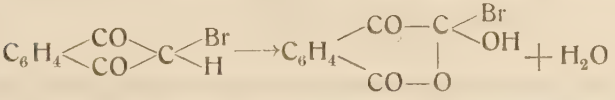
Berechnet: $C_9H_7O_5Br$, M = 275;
Gefunden: Im Mittel: M = 271.

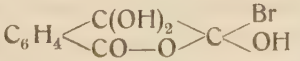
Die Entstehung einer Verbindung $C_9H_7O_5Br$ aus Phtalylacetessigester, $C_{14}H_{12}O_5$, setzt die Abspaltung von 5 C-Atomen voraus. Bei Annahme der laktoiden Struktur des Esters



ist das auf einfache Weise nicht erklärlich, denn man müßte hier die Abspaltung des Acetessigesterkomplexes, d. h. also von 6 C-Atomen erwarten. Da nun aber die betreffenden 5 C-Atome nur der Acetyl- bezw. Karbaethoxylgruppe angehören können, so deutet schon der Umstand, daß das Bromderivat 9 C-Atome hat, darauf hin, daß die laktoide Formel des Esters nicht richtig sein kann. Nimmt man hingegen die symmetrische Struktur des Esters an, so kann man sich den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf auch in folgender Weise plausibel machen. Es wird zunächst Acetyl herausgenommen und durch Brom ersetzt, der entstehende β-Brom-β-carbonsäureaetylester des Diketohydrindens verliert indes sofort Karbaethoxyl, verhält sich also ähnlich wie Diketohydrindencarbonsäureaethylester[1]) selbst. Das gebildete Bromdiketohydrinden erleidet unter dem wechselseitigen Einfluß von Brom und Essigsäure bezw. Wasser weitere Veränderungen, sodaß schließlich ein δ-Lakton, ein Isobenzopyronderivat, resultiert:





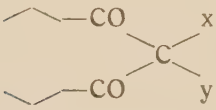
oder 

[1]) W. Wislicemus Ann. 246, 350 (1888).

Wenngleich die Eigenschaften des Bromderivates mit der angenommenen Formel nicht im Widerspruch stehen, so bedarf es natürlich noch umfassenderer Versuche, um ihre Richtigkeit darzutun. Der Grund, weshalb hiervon Abstand genommen worden ist, ist darin zu sehen, daß durch diese Untersuchung auch nicht viel mehr bewiesen würde, als schon von vornherein sicher stand: nämlich die Tatsache, daß ein Bromderivat $C_9H_7O_5Br$ von einem laktonartigen Phtalylacetessigester nicht ableitbar ist, und die aus der früher beobachteten Indifferenz des Esters gegen Brom gezogenen Schlüsse durch die neuen Feststellungen nicht beeinträchtigt werden.

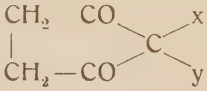
Zur Kenntnis der Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure.

Die leichte Aufspaltbarkeit des Komplexes



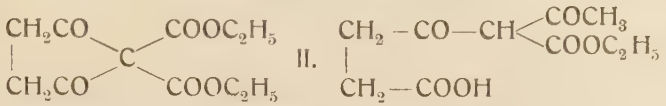
(x und y = negative Gruppen),

welche bei Verbindungen vom Typ des Phtalylmalonesters gegenüber den verschiedensten Reagentien beobachtet werden kann, findet ihr Analogon bei den 1,1 Diazylierten 2,5 Diketopentamethylenen



So gelang es J. Scheiber und P. Lungwitz wohl, einen Succinylmalonester zu gewinnen; bei den Versuchen zur Darstellung von Succinylacetessigester (I) zeigte sich jedoch bereits der erheblich stärkere Einfluß von Acyl gegenüber Carbaethoxyl, indem hier ein cyklischer Komplex nicht

mehr entstand, sondern eine γ-Ketonsäure (= Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure (II)).



Im Einklang damit steht, daß von mir ausgeführte Versuche zur Kondensation von Succinylchlorid mit Natriumbenzoylaceton überhaupt scheiterten. Der lockernde Einfluß der beiden Acyle ist eben zu groß.

Unter diesen Umständen ist die Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure eine besonders interessante Substanz. Ihre Natur als Ketonsäure hat schon J. Scheiber und P. Lungwitz zur Untersuchung ihres Verhaltens gegenüber Phenylhydrazin veranlaßt. Da jedoch hierbei ziemlich komplizierte Verhältnisse festgestellt wurden, so erschien es wünschenswert, auch andere Ketonreagentien mit der Säure umzusetzen. Hierbei konnten mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Hydrazin Verbindungen erhalten werden, deren Entstehung sich ohne weiteres voraussehen ließ. Zum Vergleich wurde noch eine einwandfreie Ketonsäure, β-Benzoylpropionsäure, $C_6H_5COCH_2CH_2COOH$, herangezogen. Sie zeigte ein ähnliches Verhalten.[1])

Die Einwirkung der Ketonreagentien geschah derart, daß man die Komponenten in 50 %iger Essigsäure auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmte. Die Freimachung der Basen aus ihren Salzen (Chlorid bezw. Sulfat) geschah dabei mittels Natriumacetat. Die gebildeten Reaktionsprodukte

---

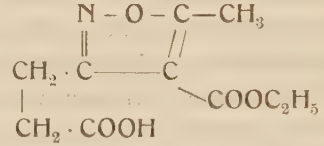
[1]) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von J. Scheiber und P. Lungwitz (dessen Diss. S. 65) in Form weißer, bei 82° schmelzender Kristalle erhalten. Die β-Benzoylpropionsäure hingegen war durch Umsetzen von Bernsteinsäureanhydrid mit Benzol (+ $AlCl_3$) dargestellt. Sie schmolz bei 118°.

kristallisierten zum Teil beim Abkühlen der Reaktionsgemische aus, zum Teil wurden sie auch erst nach weitgehendem Einengen ihrer Lösungen erhalten.

Derart wurden folgende Stoffe isoliert:

a) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure-isoxazol

bildet kurze Kristalle vom Schmelzpunkt 81°, die sich beim Einengen der Reaktionsmischung abscheiden. Die Reinigung erfolgte durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Äther und Eisessig und zersetzt Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Fehling'sche Lösung reduzierte sie nicht. Die Analysen deuten auf das Vorliegen eines Isoxazols hin, dem wegen der intakt gebliebenen Carboxyl-Gruppe die Formel



zukommen dürfte.

Analysen.

0,1414 g gaben 7,5 ccm N bei 15° und 760 mm.
0,1500 g gaben 8,6 ccm N bei 17° und 746 mm.
0,1748 g gaben 0,0916 g H_2O und 0,3336 g CO_2.
0,2618 g gaben 0,1330 g H_2O und 0,4968 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
	N = 6,17 %	N = 6,18: 6,49 %
($C_{10}H_{13}NO_5$)	H = 5,72 %	H = 5,82; 5,64 %
	C = 52,86 %	C = 52,05; 51,575 %

In Uebereinstimmung mit der angenommenen Konstitution dieses Isoxazolderivates steht auch die Tatsache der Bildung eines:

b) β-Benzoylpropionsäure oxims mit freier Karboxylgruppe.

$$C_6H_5 \cdot C(=NOH) - CH_2\,CH_2\,COOH$$

Diese Substanz scheidet sich beim Erkalten des filtrierten Reaktionsgemisches in Form schöner, derber Kristalle ab, welche als rein anzusprechen sind und bei 128° schmelzen.

Die Erhaltung der Karboxylgruppe ergibt sich aus der leichten Auflösbarkeit der Verbindung in Soda, desgleichen aus den Ergebnissen der Analysen.

Analysen.

0,1500 g gaben 9,6 ccm N bei 16° und 730 mm
0,1152 g gaben 0,0581 g H_2O und 0,2640 CO_2

Berechnet:	N = 7,25 %	Gefunden: N = 7,13 %
($C_{10}H_{11}NO_3$)	H = 5,69 %	H = 5,64 %
	C = 62,17 %	C = 62,35 %

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reduziert.

c) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure-hydrazon

resultierte beim Einengen des wässerigen Gemisches der Komponenten in Form weißer körniger Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 188° schmolzen. In ihnen liegt anscheinend ein Hydrazon vor, da beim Erwärmen mit Alkali Hydrazin abgespalten wurde, welches Fehling'sche Lösung sofort reduzierte. Auch die Analyse stimmte auf ein Hydrazon.

Analyse.

0,1500 g gaben 15,4 ccm N bei 15° und 738 mm.

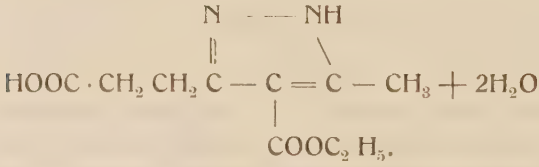
Berechnet: N = 11,47 % Gefunden: N = 11,61 %
($C_{10}H_{16}N_2O_5$)

Bei anderen Versuchen entstand nicht das Hydrazon, sondern eine bei 118° schmelzende Verbindung, welche auch aus

d) Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure und Semicarbazid

erhalten wurde.

Diese Verbindung hat saure Eigenschaften, besitzt also die COOH-Gruppe, und reduziert Fehling'sche Lösung nicht. Die Analyse ergab das Vorliegen einer Substanz $C_{10}H_{18}N_2O_6$. Man könnte sich deren Entstehung durch Addition von Hydrazin N_2H_4 an das Molekül der Ketonestersäure $C_{10}H_{14}O_6$ denken. Wegen der Haftfestigkeit des Hydrazins und wegen des Ausbleibens einer Rotfärbung beim Versetzen mit alkoholischem Eisenchlorid (Verschwundensein enolisierbarer Gruppen) dürfte es sich um eine zyklische Verbindung (mit Kristallwasser) handeln. Auch die Abspaltung des Komplexes — $CONH_2$ — aus dem Semikarbazidmolekül deutet auf einen Ringschluß. Die Formel der Verbindung dürfte deshalb wahrscheinlich diese sein:



Analysen:

0,0950 g gaben 8,7 ccm N bei 15° und 750 mm.
0,1757 g gaben 15,7 ccm N bei 15° und 753 mm.
0,1500 g gaben 14,2 ccm N bei 14° und 738 mm.

0,1200 g gaben 0,0722 g H_2O und 0,2020 g CO_2.
0,1200 g gaben 0,0721 g H_2O und 0,2021 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{10}H_{18}N_2O_6$)	
N = 10,68 %	N = 10,53, 10,33, 10,75 %
H = 6,85 %	H = 6,68; 6,67 %
C = 45,8 %	C = 45,9; 45,93 %

e) Benzoylpropionsäure-semicarbazon.

Benzoylpropionsäure gibt hingegen sofort ein normales Semicarbazon, welches in weißen, bei 198° schmelzenden Nädelchen kristallisiert. In Soda löst es sich sofort unter Entwickelung von Kohlensäure und fällt bei Säurezusatz aus der alkalischen Lösung wieder aus. Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reduziert.

Analysen:

0,1500 g gaben 24,6 ccm N bei 18° und 725 mm
0,1157 g gaben 0,0571 g H_2O und 0,2375 g CO_2.

Berechnet:		Gefunden:	
($C_{11}H_{13}N_3O_3$)	N = 17,86 %		N = 17,98 %
	H = 5,53 %		H = 5,52 %
	C = 56,17 %		C = 55,99 %

f) Benzoylpropionsäure und Hydrazin

endlich gaben eine bei 150° schmelzende, weiße Verbindung, welche Fehling'sche Lösung nicht reduziert und zyklischer Natur zu sein scheint. Die Substanz bildete sich erst nach mehrstündigem Erhitzen der Komponenten in verdünnter essigsaurer Lösung.

Analysen:

0,1200 g gaben 16,5 ccm N bei 20° und 756 mm
0,1200 g gaben 16,8 ccm N bei 19° und 756 mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,08 %	N = 15,65 %
($C_{10}H_{10}N_2O$)	16,01 %

Ein normales Hydrazon ($C_{10}H_{12}N_2O_2$) fordert N = 14,58 %.

B. Über die Einwirkung von Phtalylglycylchlorid auf organische Natrium-Verbindungen

Das Interesse, welches Verbindungen mit Aminoacylen für sich in Anspruch nehmen können [1]), veranlaßte Versuche zur Kondensation von Phtalylglycylchlorid mit organischen Natriumverbindungen. Da Natriummalonester [2]) und Natriumacetessigester [3]) bereits zu derartigen Umsetzungen herangezogen sind, kamen zur Anwendung: Natrium-Acetylaceton, Natrium-Benzoylaceton und Natrium-Cyanessigester. In allen Fällen resultierten wohlcharakterisierte Produkte, deren Beschreibung sich im Nachstehenden findet.

Über die Verwertbarkeit der erhaltenen aminoacylierten Verbindungen zu Synthesen verschiedener Art kann kein Zweifel bestehen, doch bedarf es hierüber umfassenderer Versuche, als für die vorliegende Arbeit beabsichtigt waren. Es wurde vorerst nur das Verhalten der neuen Stoffe gegenüber Phenylhydrazin untersucht.

Das für die Versuche notwendige Phtalylglycylchlorid wurde nach der Methode von Gabriel [4]) dargestellt und schmolz bei 85°. Die Natriumverbindungen ferner wurden durchweg so gewonnen, daß feiner Natriumdraht (1 Atom) in absolut ätherischer Suspension mit der betreffenden organischen Verbindung (1 Mol.) umgesetzt wurde. Beim öfteren Umschütteln ging das Metall nach ein bis zwei Tagen vollständig in Lösung. Eventuell wurde zur Beschleunigung auf dem Wasserbade erhitzt. Die derart entstandenen Na-

---

[1]) Vergl. insbesondere die Untersuchungen von Gabriel über Aminoketone Ber. 40, 2647 (1907); 41, 242, 513, 1127, 2010 (1908); Ber. 42, 654, 1238, 1243, 1249, 1259, 4050, 4059 (1909); Ber. 43, 356, (1910).

[2]) Gabriel, Ber. 42, 1238 (1909).

[3]) Diss. P. Lungwitz, S. 92; J Scheiber, Ber. 42, 1441 (1909).

[4]) Ber. 40, 2648 (1907); Ber. 41, 242 (1908).

Verbindungen wurden nunmehr in der Kälte mit einer absolut ätherischen Lösung von Phtalylglycylchlorid (1 oder $^1/_2$ Mol.) zusammengebracht. Die Reaktion setzte meist gleich ein; es erwies sich jedoch als zweckmäßig, ein bis zwei Tage unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen und dann noch einige Stunden lang auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde abgesaugt und der Rückstand gut mit absolutem Äther gewaschen. Das Filtrat wurde im Wasserbade vom Äther befreit. Hierbei blieb in erster Linie unverbrauchtes Diketon (bezw. Ester) zurück, nebenher in zwei Fällen ein O-aminoacyliertes Ausgangsprodukt. Die auf dem Filter verbliebene Masse wurde mit Wasser behandelt. In Lösung gingen Kochsalz und die Natriumverbindung der am C-aminoacylierten Ausgangsverbindung, die dann weiterhin durch Zusatz von verdünnter Mineralsäure im freien Zustande gefällt wurde. Ungelöst blieb das Di-aminoacylierte Ausgangsprodukt. Die Ausbeuten an den einzelnen Substanzen waren durchweg befriedigend.

a) Phtalylglycylchlorid und Na-Acetylaceton.

Bei Umsetzung von Phtalylglycylchlorid mit Natriumacetylaceton entstanden drei Verbindungen, deren Isolierung auf die vorstehend angedeutete Weise möglich war:

O-Phtalylglycylacetylaceton, C-Phtalylglycylacetylaceton und Di-Phtalylglycylaceton.

α) O-Phtalylglycylacetylaceton.

Das am Sauerstoff acylierte Produkt fand sich im ätherischen Filtrat und konnte durch Umkristallisation aus

heißem Alkohol oder aus Äther leicht rein erhalten werden. Es bildet weiße Kristalle, löst sich in kalter Natronlauge nicht auf und schmilzt bei 117°. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tritt nur allmähliche Rotfärbung ein.

Analysen.

0,1755 g gaben 7,7 ccm N bei 17° u. 753 mm.
0,1590 g gaben 0,3625 g CO_2 u. 0,0650 g H_2O

Berechnet: N = 4,88% Gefunden: N = 4,95%
($C_{15}H_{13}NO_5$) C = 62,02% C = 62,35%
H = 4,52% H = 4,78%

Phenylhydrazin spaltet in Eisessiglösung den Phtalylglycylrest unter Bildung des bei 192° schmelzenden Phtalylglycylphenylhydrazids ab. Diese Substanz konnte zwecks Vergleichs auch durch Umsetzung von Phtalylglycylchlorid mit Phenylhydrazin dargestellt werden und schmolz dann nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 191° bis 192°. Sie gibt die Bülow'sche Reaktion in sehr schöner Weise und ist schwer löslich in Äther.

Analyse.

0,1500 g gaben 18,7 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet: N = 14,2% Gefunden: N = 14,06%

Ein Versuch Phtalylglycylphenylhydrazid in der bei anderen Säurephenylhydraziden[1]) üblichen Weise durch Erhitzen von molekularen Mengen der betreffenden Säure, hier also Phtalylaminoessigsäure, und Phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung zu gewinnen, scheiterte. Es entstand vielmehr Anilidophtalimid

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NHC_6H_5.$$

Das Phenylhydrazin hatte also die Phtalylgruppe unter den angewandten Bedingungen abgespalten.

[1]) Vergl. z. B. E. Fischer u. Paßmore, Ber. 22, 2734 (1889).

β)-C-Phtalylglycylacetylaceton.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH_2CO\,CH<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}$$

Die am C-aminoaylicerte Verbindung wurde aus der wässerigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Zusatz von verdünnter Salzsäure abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol konnte dieselbe rein erhalten werden und zeigte den Schmelzpunkt 120°. In Natronlauge löst sie sich sofort wieder auf. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid intensiv blutrot gefärbt.

Analysen.

0,1715 g gaben 7,4 ccm N bei 17° und 755 mm
0,1720 g gaben 0,3920 g CO_2 und O, 0730 g H_2O
0,1825 g gaben 0,4170 g CO_2 und O, 0820 g H_2O

Berechnet:	N = 4,88 %	Gefunden: N = 4,95 %
($C_{15}H_{13}NO_5$)	C = 62,02 %	C = 62,15; 62,31 %
	H = 4,52 %	H = 4,75; 5,03 %

Die Einwirkung von Phenylhydrazin in kaltem Eisessig lieferte ein Gemisch zweier durch fraktionierte Kristallisation nicht völlig trennbarer Substanzen, von denen die eine bei 182° schmilzt und citronengelbe Kristallblättchen bildet, während die andere rötliche Kristalle vom Schmelzpunkt 160° darstellt. In der Zusammensetzung scheinen sie garnicht oder nur wenig von einander verschieden zu sein. Die bei 182° schmelzende Verbindung wird in reinem Zustande aus Di-Phtalylglycylacetylaceton erhalten (s. d.) und lieferte bei der Analyse Werte, welche auf eine Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3O_2$ hinweisen. Eine Analyse des Gemisches lieferte ähnliche Zahlen.

Analyse.

0,1500g gaben 0,3766 g CO_2 und 0,0602g H_2O

Berechnet:	C = 70,10 %	Gefunden: C = 68,47
$C_{17}H_{13}N_3O_2$	H = 4,46 %	H = 4,46

γ) Di-Phtalylglycylacetylaceton.

$$\left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH_2CO\right]_2 C<\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix}$$ [1])

Das Di-Phtalylglycylacetylaceton konnte bei der mehrmalig vorgenommenen Darstellung stets in relativ guter Ausbeute erhalten werden. Es war infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser leicht von dem gleichzeitig gebildeten Natrium-C-Phtalylglycylacetylaceton zu trennen und wurde nach Auskochen mit Alkohol, worin es ebenfalls so gut wie unlöslich war, aus siedendem Eisessig umkristallisiert. Es wird so in Form kleiner weißer, bei 145° schmelzender Nädelchen erhalten. Die alkoholische Suspension gibt auf Zusatz von Eisenchorid eine allmähliche Rotfärbung. In Natronlauge löste sich die Verbindung nur allmählich auf.

Analysen.

0,1220 g gaben 6,3 ccm N bei 15° und 755 mm
0,1700 g gaben 0,3910 g CO_2 und 0,0535 g H_2O

Berechnet:	N = 5,91%	Gefunden: N = 5,98%
($C_{25}H_{18}N_2O_8$)	C = 63,28%	C = 62,73%
	H = 3,79%	H = 3,49%

Interessant ist das Verhalten gegen Phenylhydrazin. Bringt man molekulare Mengen der Komponenten in Eisessig zusammen, so tritt bald Lösung ein. Nach einiger Zeit scheiden sich glänzende Kristallblättchen ab, deren völlige Ausfällung in ein bis zwei Tagen erfolgt ist. Man saugt nun ab, wäscht mit Aether gründlich nach und erhält so die neue Verbindung in Form schöner citronengelber Blättchen, welche bei 182° schmelzen und durch Umkristallisieren aus Eisessig unverändert bleiben. Ein

[1]) Ob beide Phtalylglycylgruppen am C haften, ist nicht sicher und vielleicht nicht sehr wahrscheinlich.

Phenylhydrazid liegt nicht vor. So tritt z. B. die Bülow'sche Reaktion nicht ein, indem Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung in konz. Schwefelsäure keine Rotfärbung, sondern eine intensiv prachtvolle kornblumenblaue Färbung hervorruft. Außerdem wird die Verbindung durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert und reduziert auch Fehling'sche Lösung nicht.

Die Verbindung ist, wie schon erwähnt, identisch mit der einen aus C-Phtalylglycylacetylaceton erhältlichen. Damit steht im Einklang, daß sich bei ihrer Gewinnung aus Di-Phtalylglycylacetylaceton im Filtrat durch Wasserzusatz reichliche Mengen von Phtalylglycylphenylhydrazid abscheiden lassen, deren Entstehung auf Abspaltung eines Phtalylglycylrestes zurückzuführen ist.

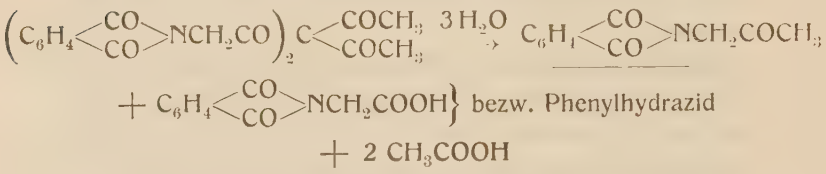
Ueber die Natur der Substanz hat sich kein einwandsfreier Aufschluß erhalten lassen. Die Analysen deuten auf eine Zusammensetzung $C_{17}H_{13}N_3O_2$ hin. Mittels Molekulargewichtsbestimmungen konnte die Größe des Moleküls nicht bestimmt werden, da für die kryoskopischen Messungen kein Lösungsmittel gefunden wurde und bei einer ebullioskopischen Bestimmung in Essigester partielle Zersetzung stattfand. Die ermittelte Molekulargröße von ca. 500 ist daher kaum als wahrscheinlich anzunehmen.

Analysen.

0,1500 g gaben 19,5 ccm N bei 17° und 743 mm.
0,1500 g gaben 19 ccm N bei 13° und 746 mm.
0,1500 g gaben 0,3796 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.
0,1500 g gaben 0,3832 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
0,1000 g gaben 0,2502 g CO_2 und 0,0438 g H_2O.

Berechnet: ($C_{17}H_{13}N_3O_2$)	Gefunden:
N = 14,44%	N = 14,67, 14,62%
C = 70,10%	C = 69,02; 69,67; 68,24%
H = 4,47%	H = 4,44; 4,32; 4,86%

Die Entstehung der Substanz kann auf einfachem Wege nicht erklärt werden. Wäre die angegebene Formel richtig, so würde Phenylhydrazin außer der einen Phtalylglycyl-Gruppe noch die beiden Acetyl-Gruppen abgespaltet haben. Hierbei würde ein Phtaliminoaceton entstehen:



$$\left(C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NCH_2CO\right)_2C\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix} \xrightarrow{3\,H_2O} C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NCH_2COCH_3$$

$$+\ C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NCH_2COOH\Big\}\ \text{bezw. Phenylhydrazid}$$

$$+\ 2\ CH_3COOH$$

Dieses Keton würde ein Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3O_2$ geben, aus dem ja eventuell infolge irgend welcher Oxydationsvorgänge 2 H-Atome herausgenommen werden könnten, wobei ein Molekül $C_{17}H_{13}N_3O_2$ resultieren würde. Natürlich ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß ein Produkt von der Formel $C_{24}H_{26}N_6O_4$ oder ähnlicher Zusammensetzung gebildet wird.

Bemerkt sei, daß die zitronengelbe Farbe mit der angedeuteten Auffassung im Einklang steht. Außerdem ist die Verbindung sehr empfindlich gegen Licht, unter dessen Einfluß sie sehr schnell orangerot wird, wahrscheinlich infolge Oxydation zu einer Verbindung mit einer Azogruppe. Auffällig bleibt aber vorerst immerhin die Abspaltung der beiden Acetylgruppen und nicht des ganzen Acetylacetonkomplexes bei der Entstehung des Körpers.

b) Phtalylglycylchlorid und Na-Benzoylaceton.

Die Einwirkung des Chlorids auf Natriumbenzoylaceton führte zu zwei Produkten: O-Phtalylglycylbenzoylaceton und Di-Phtalylglycylbenzoylaceton. Ein C-Phtalylglycylbenzoylaceton konnte trotz wiederholter Versuche nicht erhalten werden.

α) O-Phtalylglycylbenzoylaceton.

Diese Substanz fand sich neben unverbrauchtem Benzoylaceton im ätherischen Filtrate. Sie wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und bildete dann weiße, bei 147—148° schmelzende Kristalle. Mit alkoholischem Eisenchlorid trat eine Rotfärbung auf. In Natronlauge ist die Verbindung unlöslich. Hieraus und aus den Ergebnissen der Analysen ergibt sich ihre Zusammensetzung und Konstitution.

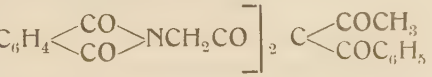
Analysen.

0,3180 g gaben 12,1 ccm N bei 14° und 736 mm.
0,1698 g gaben 0,4250 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

Berechnet:	N = 4,01%	Gefunden: N = 4,31%
($C_{20}H_{15}NO_5$)	C = 68,77%	C = 68,26%
	H = 4,29%	H = 4,42%

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin konnte außer Phtalylglycylphenylhydrazid kein Produkt isoliert werden.

β) Di-Phtalylglycylbenzoylaceton.



Diese Verbindung war neben Kochsalz und unverbrauchtem Natriumbenzoylaceton beim Filtrieren der Reaktionsmischung auf dem Filter zurückgeblieben und wurde durch Waschen mit Wasser und nachfolgendes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 150°—151°.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Suspension keine Rotfärbung. Infolge des Fehlens von beweglichem Wasserstoff ist auch keine Löslichkeit in Natronlauge vorhanden.

Die Analysen bewiesen die angegebene Zusammensetzung.

Analysen.

0,2000 g gaben 9,2 ccm N bei 13° und 735 mm.
0,1273 g gaben 0,3131 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.

Berechnet:	N = 5,22%	Gefunden: N = 5,23%
($C_{30}H_{20}N_2O_5$)	C = 67,16%	C = 67,08%
	H = 3,73%	H = 3,82%

Mit Phenylhydrazin konnte ein greifbares Produkt nicht erhalten werden.

c) Phtalylglycylchlorid und Na-Cyanessigester.

Hierbei konnte nur ein einziges Reaktionsprodukt isoliert werden, nämlich:

Phtalylglycylcyanessigester.

Dieser entstand in sehr guter Ausbeute und wurde aus seiner Na-Verbindung durch verdünnte Salzsäure abgeschieden.[1]) Die neue Substanz ließ sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren und bildete dann lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 149°.

Gemäß der stark sauren Natur des Esters tritt mit alkoholischem Eisenchlorid sofort tiefrote Färbung auf.

Die Analysen bestätigten die vermutete Zusammensetzung.

Analysen.

0,2000 g gaben 16,7 ccm N bei 20% u. 740 mm.
0,1452 g gaben 0,3198 g CO_2 u. 0,0542 g H_2O.

---

[1]) Essigsäure zerlegt die Natriumverbindung nicht.

Berechnet: N = 9,03 % Gefunden: N = 9,25 %
($C_{15}H_{12}N_3O_5$) C = 60,01 % C = 60,07 %
H = 4,00 % H = 4,17 %

Mit Phenylhydrazin liefert der Phtalylglycylcyanessigester zwei Produkte:

1. Phtalylglycylphenylhydrazid (Smp. 191°), wenn man den Ester in alkoholischer Lösung mit Phenyhydrazin digeriert.

2. Eine Verbindung vom Schmelzpunkte 156°, wenn man den Ester mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung acht Tage lang stehen läßt und dann mit Wasser versetzt. Die entstehende Fällung kann dann aus Äther umkristallisiert werden; jedoch ist die Reinigungsmethode sehr verlustbringend. Die Verbindung löst sich in Soda, kann aus dieser durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden, reduziert Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte und zeigt keine Bülow'sche Reaktion. Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure geht sie wieder in Phtalylglycylcyanessigester über; also anscheinend ein Phenylhydrazon.

Die Analyse bestätigte diese Annahme.

0,0626 g gaben 7,5 ccm N bei 12° u. 761 mm.

Berechnet: N = 14,36 % Gefunden: N = 14,24 %
($C_{21}H_{18}N_4O_4$)

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende:

1. Alle Beweise für die unsymmetrische Struktur des Phtalylchlorids weisen einer Kritik gegenüber nicht die notwendige Eindeutigkeit auf.

2. Das Ergebnis der theoretisch-kritischen Betrachtung über die unzureichende Beweiskraft der für unsymmetrisches Phtalylchlorid in Anspruch genommenen Reaktionen konnte in einigen Fällen experimentell begründet werden. So konnte gezeigt werden, daß

α) die sogenannte o-Cyanbenzoesäure auf keinen Fall eine solche ist, sondern wahrscheinlich Isophtalimid darstellt.

β) Ferner wurde der Verlauf der Reduktion von Phtalylmalonester und ähnlichen Stoffen so aufgeklärt, daß das Ergebnis nicht mehr gegen die symmetrische Struktur dieser Verbindungen spricht, sondern vielmehr dafür.

γ) Endlich konnte aus Phtalylacetessigester mittels Brom eine Verbindung gewonnen werden, welche sehr wahrscheinlich ein Isocumarinderivat darstellt und von einem laktoiden Ester nicht abgeleitet werden kann.

3. Die bei der Umsetzung von Succinylchlorid mit Na-Acetessigester entstehende Propionyl-Acetessigester-β-carbonsäure zeigt die Eigenschaften einer Ketonsäure und gleicht in vielem der β-Benzoylpropionsäure.

4. Die Unmöglichkeit der Darstellbarkeit von Succinylbenzoylaceton beweist die erhebliche Verringerung der Stabilität des 2,5 Diketopentamethylen-Ringes durch Eintritt acider Gruppen in der 1-Stellung.

5. Es wurde Phtalylglycylchlorid mit

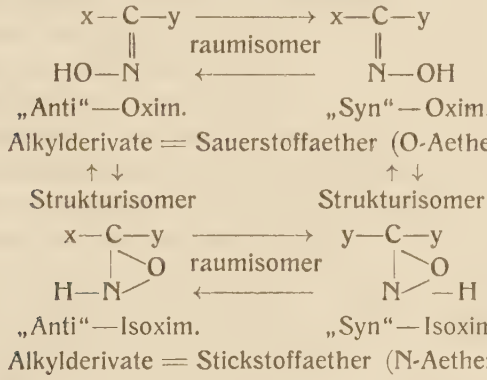
Na-Acetylaceton,
Na-Benzoylaceton und
Na-Cyanessigester

zur Umsetzung gebracht und in allen Fällen die Entstehung wohlcharakterisierter Reaktionsprodukte beobachtet, deren Eigenschaften denen der acylierten Diketone und ähnlicher Verbindungen gleichen.

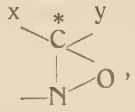
II. Uber Versuche zur Auffindung optisch isomerer N-Alkylaldoxime.

Allgemeiner und theoretischer Teil.

Nach A. Hantzsch und A. Werner[1]) lassen sich für jedes asymmetrische Monoxim vier verschiedene Formeln aufstellen, die in dem Auftreten von Stereoisomerie bei gleichzeitiger Tantomerie[2]) ihre Erklärung finden.



In den Isoximen und ihren Alkylderivaten ist nun weiterhin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden,



weshalb diese Stoffe in zwei optisch aktive Komponenten spaltbar sein müßten.

Damit beträgt die Zahl der theoretisch denkbaren Oxime bezw. ihrer Alkylderivate acht.

---

[1]) A. Hantzsch und A. Werner, Ber. 23, 11, 1243, 2764 (1890).

[2]) E. Beckmann, Ber. 22, 429, 514, 1588 (1889); 23, 1680, 3229 (1890).

Glaubt man weiterhin noch eine Asymmetrie des dreiwertigen N annehmen zu können, so wächst die Zahl der möglichen Isomeren noch bedeutend.[1])

Nun sind freilich die Oxime selbst wegen ihrer leichten Veränderlichkeit zum Studium dieser Isomerieverhältnisse wenig geeignet, weshalb es auch nicht überrascht, daß bei ihnen die Zahl der beobachteten Isomeren nicht über zwei (in einem Falle — Benzaldoxim — drei)[2]) hinausgeht.

Günstigere Verhältnisse sollte man indes bei den Alkyloximen erwarten. Aber auch hier ist der experimentelle Beweis für die Existenz der angeführten Isomeriefälle bislang noch nicht sehr weit gediehen. Man hat zwar die beiden O-Aether bei einer Reihe von Aldoximen und Ketoximen dargestellt;[3]) von den N-Alkyl-Aldoximen ist sogar eine sehr große Anzahl (ca. 200) bekannt geworden.[4]) Aber gerade die letzteren wurden merkwürdiger Weise ausschließlich nur in einer Modifikation erhalten. Wo sie angeblich in zwei Formen auftraten, fand diese Erscheinung in dem Vorliegen von Hydraten eine Erklärung. So konnten Goldschmidt und E. Zanoli nachweisen,[5]) daß das von A. Werner erhaltene zweite N-Benzylfurfuraldoxim[6]) nur eine hydratische Form der bekannten wasserfreien Verbindung war; das Vorliegen eines Hydrates erkannte weiterhin J. Scheiber in Gemeinschaft mit H. Fleischmann

---

[1]) Vergl. hierzu z. B. Ladenburg, Ber. 39, 2486, (1906) über den Nachweis der Existenz dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs.

[2]) E. Beckmann, Ber. 37, 3043 (1904).

[3]) Vergl. die Zusammenstellung in A. Werners Lehrbuch der Stereoisomerie pg. 244 bezw. 253.

[4]) Vergl. die bis 1906 geführte Zusammenstell. in d. Habilitationsschrift v. J Scheiber, Leipzig 1907.

[5]) Ber. 25, 2576, 2587 (1892).

[6]) Ber. 23, 2338 (1890).

uud E. Flebbe[1]) bei dem zweiten N-Methylbenzaldoxim von Ch. M. Luxmoore.[2])

N-Aether von Ketoximen sind zwar ebenfalls bekannt; ihre Existenzbedingungen sind indes außerordentlich ungünstige, wie J. Scheiber gemeinsam mit H. Wolf und P. Brandt gezeigt hat.[3]) — Was endlich die optischen Isomeriefälle anbetrifft, so konnte für ihr Auftreten bisher ein experimenteller Beweis nicht erbracht werden. Nun liegt ja allerdings die Vermutung nahe, daß schon das Fehlen der stereoisomeren Form der N-Aether eventuell ein Anzeichen für die Unrichtigkeit der bisherigen Formulierung sein könne. Aber obwohl auch aus anderen Gründen, wenn auch unter Vorbehalt, hierauf hingedeutet worden ist,[4]) so steht die Formel der N-Aether mit ihrem sonstigen Verhalten doch wiederum so im Einklang,[5]) daß man vorläufig keinen Grund zu ihrer Ablehnung hat. Die vergeblich gesuchte stereoisomere Form kann ja so labil sein, daß ihre Existenzbedingungen außerhalb der für gewöhnlich realisierbaren Verhältnisse liegen.

Dies ist indes für die theoretisch zu erwartenden optischen Isomeren eventuell nicht der Fall, weshalb es nicht unmöglich erschien, daß Spaltungsversuche von N-Alkylaldoximen von Erfolg begleitet sein könnten. Wenn sich dies bestätigte, dann war überdies auch die Frage nach der Berechtigung der jetzigen Struktur der N-Äther in bejahendem Sinne beantwortet, denn eine andere Formulie-

[1]) Ann 365, 215 (1909).

[2]) Journal. Chem. Soc. 69, 177 (1896).

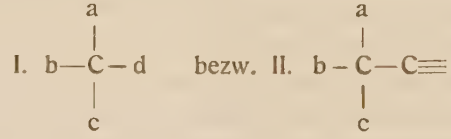
[3]) Ann. 357, 25, 39 (1907); 362, 54, 64 (1908); vergl. auch Ann. 355, 235 (1907).

[4]) A. Angeli und V. Castellana, Chem. Centr. 1906, I, 552.

[5]) E. Beckmann, Ber. 23, 3231 (1890); R. Behrend, Ber. 22, 617 (1889); E. Bamberger, Ber. 27, 1556 (1894); 33, 911 Anm. (1900).

rungsweise dieser Stoffe enthält kein asymmetrisches C-Atom.

Daß man zwecks Verwirklichung dieses Planes mit größter Vorsicht zu Werke gehen mußte, war schon durch die nicht besonders große Beständigkeit der Alkyloxime geboten. N-Alkylketoxime waren von vornherein auszuschließen. Aber auch die N-Alkylaldoxime zerfallen schon bei milden Eingriffen in Aldehyd und N-substituiertes Hydroxylamin, welch' letzteres wiederum weitere Zersetzungen erleiden kann. Und selbst bei Überwindung der sich hieraus ergebenden Schwierigkeiten war die Aussicht auf das Gelingen der Versuche nicht allzu groß, weil Substanzen mit solchem asymmetrischen C-Atom, welches nicht mindestens mit zwei seiner Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, der Spaltung große Schwierigkeiten entgegenzustellen scheinen. So haben es Pope und Read[1]) vergeblich unternommen, optisch aktive Verbindungen der Formel



darzustellen. Systeme der Formel I sind überhaupt noch nicht gespalten, und von Systemen der Formel II ist lediglich die Chlorbromfluoressigsäure, Cl. Br. F. C. COOH, von Swarts in den beiden aktiven Formen erhalten worden[2]).

Swarts weist jedoch darauf hin, daß die beiden Formen leicht der Autorazemisation unterliegen und gibt damit

---

[1]) Journal. Chem. Soc. 93, 794 (1908), Chlorbrommethansulfosäure $ClBrCHSO_3H$ bezw. Chlorsulfoessigsäure $\begin{matrix} C \\ H \end{matrix}\!>\!e\!<\!\begin{matrix} COOH \\ SO_3H \end{matrix}$.

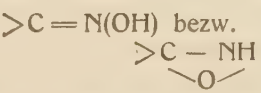
[2]) Bull. de l'Acad. de Belg. (3.) 31, 28 (1896).

auch eine annehmbare Erklärung für die bisherigen Mißerfolge bei Körpern der Formeln I und II.

Damit also die Spaltungsversuche der N-Äther wenigstens mit einiger Aussicht vorgenommen werden konnten, mußte der Autorazemisation nach Möglichkeit vorgebeugt werden.

Die theoretische Möglichkeit der Spaltbarkeit von Oximen und deren Alkylderivaten ist schon von verschiedenen Forschern erwogen worden; experimentelle Untersuchungen sind jedoch sehr spärlich und sind zudem negativ ausgefallen. So haben F. S. Kipping und A. H. Salway[1]) sich vergeblich bemüht, Benzoinoxim und α-Benzaldoxim, welche sie mit aktivem Benzylmethylacetylchlorid

zur Umsetzung brachten, in optisch isomere Formen zu spalten, um eine Entscheidung zwischen den möglichen Oximformeln



herbeizuführen.

Versuche zur Zerlegung von N-Alkylaldoximen in optisch aktive Komponenten wurden zuerst von J. Scheiber[2]) und H. Fleischmann[3]) ausgeführt, nachdem schon W. J. Pope[4]) die eventuelle Verwendung von Kamphersulfosäure hierfür vorgeschlagen und M. Zimmermann[5]) auf das Vorhandensein eines asymmetrischen C-Atoms in den N-Alkyloximen hingedeutet hatte. Scheiber und Fleisch-

---

[1]) Proced: Chem. Soc. 20, 39; Chem. Centr. 1904, I, 954.
[2]) Habilitationsschrift, Leipzig 1907 pg. 41.
[3]) H. Fleischmann, Diss. Leipzig 1906.
[4]) Journal Chem. Soc. 75, 1109 (1900).
[5]) Journ. pract. Chem. 66, 356 (1902).

mann stellten das Cinchoninsalz des N-Benzyl-Opiansäureoxims dar und versuchten durch fraktionierte Krystallisation die von der Theorie geforderten optischen Isomeren zu erhalten. Die ausgeführten Versuche blieben indes ohne Erfolg.

Da weitere analoge Versuche nicht ratsam erschienen, so versuchte man auf andere Weise zum Ziele zu gelangen.

Bei seinen Studien über den Aufbau von Zuckern bediente sich Emil Fischer unter anderem folgender Reaktion. Er lagerte an einen Zucker Blausäure an, verseifte dann das entstehende Cyanhydrin und erhielt schließlich durch Reduktion des Laktons der hierbei gebildeten Oxysäure eine um ein C-Atom reichere Aldose.

Bei der Anlagerung von Blausäure an das Karbonyl von Aldehyden und unsymmetrischen Ketonen entstehen Cyanhydrine mit asymmetrischem Kohlenstoff. Sie sind natürlich inaktiv, denn die beiden denkbaren asymmetrischen Isomeren sind ja in gleicher Menge vorhanden. Die von E. Fischer dargestellten Cyanhydrine der Kohlehydrate hingegen und ebenso die daraus erhältlichen Säuren traten indes in mehreren Fällen in zwei isomeren Formen auf, „deren Verschiedenheit erwiesenermaßen sich auf das neu entstandene asymmetrische C-Atom beschränkt.“[1])

Die Untersuchung dieser Erscheinung führte zu folgender Anschauung über den Verlauf der Synthese bei asymmetrischen Systemen, welche mit E. Fischer's Worten wiedergegeben sei[2]): „Während bei der Entstehung des ersten asymmetrischen C-Atoms die beiden Isomeren stets in gleicher Menge als inaktives Produkt resultieren, kann

---

[1]) Ber. 27, 3209 (1894).
[2]) Ber. 27, 3210 (1894).

der weitere Aufbau quantitativ ganz anders verlaufen, wenn das Molekül vorher schon asymmetrisch ist. Überzeugende Beispiele hierfür bieten die Glukooctonsäuren, wo die α-Verbindung bei weitem überwiegt; ferner die α-Rhamnohexonsäure[1]) und ganz besonders die Mannoheptonsäure.[2]) Die Menge der letzteren betrug 87 p. Ct. der Theorie, und da ihre Einheitlichkeit durch besondere Versuche[3]) außer Zweifel gestellt ist, so scheint die isomere Verbindung, welche trotz eifrigen Suchens nicht gefunden wurde, überhaupt nicht zu entstehen."

Durch diese Beobachtungen war also experimentell bewiesen, daß bei asymmetrischen Systemen, wie z. B. den Zuckern, Erzeugung weiterer asymmetrischer C-Atome teilweise oder ausschließlich im asymmetrischen Sinne vor sich gehen kann. Betont sei übrigens, daß die Theorie, worauf auch schon E. Fischer hinweist, diesen Verlauf der Synthese wohl voraussieht, indes keineswegs fordert.

Weiteres Studium dieser Erscheinung war denn auch zum Teil von Mißerfolgen begleitet, denen sich in neuester Zeit allerdings eine ganze Reihe von positiven Ergebnissen angegliedert haben. So hat z. B. Mc. Kenzie[4]) bei der Reduktion von Benzoylameisensäure-l-Menthylester sowie bei der Uebersetzung dieses Produktes mit Magnesiumalkyljodid einen Erfolg erzielt, der im Hinblick auf die negativen Ergebnisse von Cohen und Witheley[5]) sowie E. Fischer und M. Slimmer[6]) doppelt wertvoll ist.

---

[1]) Ber. 21, 2174 (1888).
[2]) Ber. 22, 370 (1889).
[3]) Ann. 272, 190 (1892).
[4]) Journ. Chem. Soc. 85, 1249 (1904).
[5]) Journ. Chem. Soc. 1901, 1305.
[6]) Sitzungsber. Berl. Acad. 1902, 597; Chem. Centr. 1902, II, 214. Ber. 34, 629 (1901); 36, 2575 (1903).

Auch weitere Arbeiten von Mc. Kenzie[1]), Marckwaldt[2]), Rosenthaler[3]) und Löffler[4]) beweisen die relative Leichtigkeit, mit welcher asymmetrische Anlagerung eintreten kann. Es ist insbesondere auch gelungen, aus den bei asymmetrischer Anlagerung erhaltenen Stoffen aus dem zusammengesetzten asymmetrischen Komplex das asymmetrische Glied wieder abzuspalten, wobei dann eine aktive Verbindung resultierte, deren Entstehung in gewissem Sinne dann auf analoge Weise vor sich gegangen ist wie z. B. die Synthese aktiver Stoffe in den Pflanzenzellen unter Mitwirkung des aktiven asymmetrischen Chlorophylls.[5])

Jedenfalls ermutigten die verschiedenen Ergebnisse dazu, analoge Versuche auch mit N-Alkylaldoximen anzustellen. Hierbei waren — die Richtigkeit der Umsetzung zwischen Aldehyd und β-substituiertem Hydroxylamin im Sinne dieser Gleichung:

$$RCHO + R'NH(OH) = R\overset{*}{C}H - NR' + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown O \diagup$$

vorausgesetzt — folgende Fälle vorauszusehen:

a) Wenn R und R' kein asymmetrisches C-Atom enthalten, dann resultiert ein inaktiver N-Aether, und zwar entweder in Form eines Gemisches der d und l Form oder des Racemates.

b) Sind R oder R' asymmetrisch (d oder l Form), dann sind fünf Fälle denkbar:

1. und 2. Das neu entstehende asymmetrische C-Atom ritt nur in Form der d oder l Konfiguration auf.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 89, 365, 688 (1906); 91, 1215 (1907); 95, 544 (1909).

[2]) Ber. 37, 349, 1368 (1904).

[3]) Arch. Pharm. 246, 365 Biochem. Ztsch. 14, (238); 17, (257).

[4]) Ber. 42, 929 (1909).

[5]) Vergl. hierüber E. Fischer, Ber. 27, 3230 (1894).

3. Die beiden Formen (d und l) entstehen in gleicher Menge.

4. und 5. Beide Formen entstehen in ungleicher Menge, indem entweder die d oder die l Form überwiegt.

Im Fall 1. und 2. entstehen vollkommen einheitliche Produkte. Ebenso kann im Fall 3 ein einheitliches Produkt entstehen, falls nämlich in Bezug auf das neue asymmetrische C-Atom nicht eine inaktive Mischung (d + l) gebildet wird, sondern ein Racemat. Spaltung eines derartigen Produktes durch fraktionierte Kristallisation ist bekanntlich nicht möglich. Wohl aber kann Trennung der Isomeren im Falle 3 eintreten, wenn die Racematbildung unterbleibt; denn alsdann läge der gleiche Fall vor wie bei der Spaltung inaktiver Gemische mittels aktiver Reagentien.

Im Fall 4 und 5 endlich ist auch dann Trennung der Isomeren zu erwarten, falls — soweit hier möglich — in Bezug auf das neue asymmetrische C-Atom Racemverbindung vorliegt. Allerdings muß gesagt werden, daß bei all' diesen Möglichkeiten einer Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation genügend verschiedene Löslichkeiten Vorbedingung sind. Bekanntlich braucht diese Verschiedenheit nicht immer vorhanden zu sein, denn es sind eine ganze Anzahl Fälle bekannt, wo geringe stereochemische Verschiedenheiten die physikalischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes, besonders auch die Löslichkeit nicht wesentlich oder garnicht beeinflussen.[1])

Wenn man also nach b) einen asymmetrischen Aldehyd mit einem β substituierten Hydroxylamin zur Umsetzung brachte, dann war der entstehende N-Aether in erster Linie auf seine Einheitlichkeit bezw. sein Verhalten bei der fraktionierten Kristallisation zu untersuchen. Konnte er als Gemisch zweier Isomeren erkannt werden, dann war

[1]) Vergl. E. Fischer, Ber. 36, 2582 (1903).

damit die Entstehung eines neuen asymmetrischen C-Atoms erwiesen, die Formel der N-Aether bestätigt und das Problem in seinem ersten Teile gelöst.

Da indes für den Fall eines einheitlichen Verhaltens immer noch alle Möglichkeiten 1—5 zu berücksichtigen waren, so mußten weitere Kriterien herangezogen werden. Als solches kam in erster Linie Abspaltung des asymmetrischen Bestandteils im Aldehydmolekül in Betracht. Gelang diese so, daß der N-Aether-Komplex intakt blieb, dann war zu erwarten im Fall

1. und 2. ein aktiver N-Aether, d oder l Form,

3. der inaktive N-Aether,

4. und 5. ein Gemisch von aktivem (d oder l) und inaktivem N-Aether.

Versagte aber auch diese Probe, entweder weil Autoracemisation eintrat oder überhaupt nur Fall 3 realisiert war, dann stand noch ein Versuch zu Gebote. Es war nämlich zu untersuchen, ob die Produkte

α) aus dem aktiven Aldehyd und dem β substituiertem Hydroxylamin,

β) aus dem asymmetrischen Bestandteile und dem N-Aether identisch waren oder nicht.

Waren die hierbei resultierenden Verbindungen identisch, dann war die Entstehung des neuen asymmetrischen C-Atoms im Sinne d und l gleichartig erfolgt. Im andern Falle war dies nicht geschehen, und die Ursache des Fehlschlagens der fraktionierten Kristallisation bezw. der Abspaltung aktiven N-Aethers in den angegebenen Gründen (Autoracemisation oder zu geringer Unterschied der Löslichkeiten) zu suchen.[1])

[1]) Bei der Reaktion nach β ist von vornherein zwar die Möglichkeit vorhanden, daß ein Produkt entsteht, welches unter Bevorzugung der einen optisch aktiven Form des N-Äthers gebildet ist. Aber abgesehen davon, daß diese Möglichkeit äußerst

Zur Durchführung des skizzierten Arbeitsplanes wurde vom Helicin, (Marke C. F. Kahlbaum) d. i. Glukosalicylaldehyd, ausgegangen, einem Produkte, dessen sich auch E. Fischer und M. Slimmer bedient hatten.

Das Helicin trat mit Benzylhydroxylamin und Phenylhydroxylamin unter Bildung von N-Äthern sehr leicht in Reaktion; eine Trennung dieser N-Äther in eventuell entstandene Isomere durch fraktionierte Kristallisation war jedoch nicht möglich.

Da also jetzt das zweite Kriterium zur Anwendung gelangen mußte, wurde Abspaltuug des Zuckers versucht. Mit mineralischen Säuren gelang die Spaltung von N-Phenylhelicinoxim ohne gleichzeitige Zerstörung des N-Äther Komplexes nicht, wohl aber mit Emulsin, wobei jedoch nur das bekannte inaktive N-Phenylsalizylaldoxim erhalten wurde.

Um deshalb auf jede Spaltung zu verzichten, stellte man einen N-Äther des Helicin's völlig synthetisch dar, indem man N-Phenylsalizylaldoxim-Natrium mit β-Acetobromglukose kuppelte. Dieses N-Phenyltetraacetylhelicinoxim wurde mit dem aus Tetraacetylhelicin und β-Phenylhydroxylamin erhältlichen Produkte verglichen; beide waren völlig identisch.

Dieser Befund, zusammengenommen mit den andern Resultaten ist als Hinweis darauf anzusehen, daß entweder die den N-Äthern zugeschriebene Formel nicht richtig ist, oder daß die gemäß der Theorie zu erwartenden optischen Isomeren (ebenso wie die geometrischen cis- und trans-

---

gering ist, würde selbst im Falle ihres Zutreffens wohl kaum eine Substanz resultieren, welche mit der nach α, entstehenden übereinstimmte; denn andernfalls müßten ja in beiden Fällen die gleichen Mischungsverhältnisse der Isomeren eingehalten werden. Außer dem Falle vollkommener Gleichheit der Menge von d und l Form dürfte das wohl kaum zu erwarten sein. Eher war noch mit der Bevorzugung einer N-steoreoisomeren Form zu rechnen.

Formen) von solch' außerordentlicher Labilität sind, daß sie sich selbst bei sorgsamstem Arbeiten dem Nachweise entziehen.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation von Helicin mit N-substituiertem Hydroxylamin.

I. N-Benzylhelicinoxim.

Molekulare Mengen frisch bereiteten N-Benzylhydroxylamins[1]) und käuflichen Helicins (Smp. 175°) wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols übergossen und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich ein weißer voluminöser Kristallbrei aus, der abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser und Alkohol nachgewaschen und auf Ton gepreßt wurde.

Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Produkt, welches aus kleinen Kristallaggregaten bestand, war rein und anscheinend einheitlich, da es seinen bei 168° liegenden Schmelzpunkt selbst bei wiederholtem Umkristallisieren nicht änderte. In Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff war es fast völlig unlöslich.

Das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigte die vermutete Entstehung eines N-Benzylhelicinoxims und zwar in hydratischer Form.

Analysen.

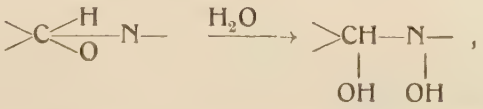
0,3040 g gaben 10,3 ccm N bei 17° und 749 mm
0,2500 g gaben 8,2 ccm N bei 18° und 749 mm
0,2000 g gaben 0,1120 g H_2O und 0,4300 g CO_2.

---

[1]) Wurde dargestellt nach R. Behrend und Leuchs Ann. 257. 216 (1890.) bezw. R. Behrend und E. König, Ann. 263, 191 (1891).

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{20}H_{23}NO_7 + H_2O)$	N = 3,8; 3,7 %
N = 3,44 %	C = 58,64 %
C = 58,98 %	H = 6,21 %.
H = 6,14 %	

Die Frage, ob das Hydratwasser im Helicinrest sitzt, oder ob es sich nach Art anderer N-Alkyloximhydrate in dieser Bindung befindet,



blieb eine offene.

Längeres Verweilen im Vakuumexsikkator oder Trocknen bei höherer Temperatur (110°) hatte den Verlust des Hydratwassers zur Folge, wobei merkwürdigerweise sich der Schmelzpunkt bis auf 141° erniedrigte.

Analyse.

0,1200 g gaben 0,0652 g H_2O u. 0,2701 g CO_2

Berechnet:	H = 5,91 %	Gefunden:	H = 6,04 %
$(C_{20}H_{23}NO_7)$	C = 61,69 %		C = 61,36 %

Beim Stehen an der Luft ging das Oxim wieder in die bei 168° schmelzende hydratische Form über.

Da diese hydratischen Formen bei Aufsuchung eventueller Isomeren leicht verwirrend wirken konnten, wurde versucht, sich durch Darstellung eines anderen N-Äthers davon unabhängig zu machen.

II. N-Phenylhelicinoxim.

Das N-Phenylhelicinoxim entsteht in vollkommen analoger Weise, wenn man molekulare Mengen frisch bereiteten β-Phenylhydroxylamins und Helicins in alkoholischer Lösung digeriert.

Das Produkt, aus weißen kurzen prismatischen Nadeln bestehend, konnte ebenfalls gleich rein erhalten werden. Es zeigte dieselben Lösungsverhältnisse wie der vorher erwähnte N-Äther und schmolz bei 180°. Sein optisches Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = -65^0\ 30'$.

Die Elementaranalyse ließ erkennen, daß die Umsetzung auch hier zu einem Hydrat geführt hatte, das augenscheinlich jedoch beständig war.

Analysen.

0,2000 g gaben 6,9 ccm N bei 20° u. 733 mm.
0,2000 g gaben 0,1060 g H_2O u. 0,4250 g CO_2.
0,2000 g gaben 0,1081 g H_2O u. 0,4234 g CO_2.

Berechnet:	N = 3,56 %	Gefunden: N = 3,8 %
($C_{19}H_{20}NO_7 + H_2O$)	H = 5,8 %	H = 6,0 %
	C = 58,0 %	C = 57,9 %

Mit einigen Tropfen HCl versetzt, reduzierte der N-Äther sofort Fehling'sche Lösung. Ein Additionsprodukt mit Phenylisocyanat konnte rein nicht erhalten werden.

B. Über Versuche zur Trennung der N-Alkylhelicinoxime in eventuell entstandene Isomere.

Obwohl das N-Benzylhelicinoxim bereits bei der Darstellung als einheitliches Produkt erschienen war, wurde es doch einer wiederholten fraktionierten Kristallisation unterworfen. Es konnte indes keine andere als die vorher erwähnte bei 168° schmelzende Verbindung erhalten werden.

Die Versuche wurde sodann mit N-Phenylhelicinoxim in folgender Weise fortgesetzt. Ungefähr zwei Gramm des N-Äthers wurden in heißem absolutem Alkohol gelöst. Beim langsamen Erkalten schieden sich flockige Kristallmassen aus, die von Zeit zu Zeit für sich isoliert und

untersucht wurden, da die Wahrscheinlichkeit nahe lag, daß ein Isomeres oder wenigstens ein anderes Gemisch der vermuteten Komponenten sich ausgeschieden hatte. Dies war jedoch nicht der Fall. Die Kriställchen hatten gleichen Schmelzpunkt (180°) und ihre Lösung hatte das Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ = — 65° 30′) beibehalten. — Da es nicht ausgeschlossen war, daß der N-Äther, der sonst beständig erschien, ohne irgendwelche direkten Eingriffe eine Umlagerung (partielle Racemisation) erfahren könnte, so wurde er unter oftmaliger Kontrollierung des Schmelzpunktes in einem offenen Wägegläschen mehrere Wochen lang aufbewahrt. Es zeigte sich nun ein allmähliches Sinken des Schmelzpunktes auf 135, 130, 127 und 125°; mit 125° war der niedrigste Punkt erreicht. Der Körper schmolz in diesen Zwischenphasen stets ungenau und verringerte sein Drehungsvermögen mit dem Fallen des Schmelzpunktes bis auf — 54°.

Um festzustellen, ob der N-Äther von 125° irgendwelche moleculare Veränderung erlitten hätte, wurde derselbe analysiert, wobei sich ergab, daß ein Trihydrat entstanden war.

Analyse.

0,1200 g gaben 0,2330 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.

Berechnet: C = 53,1% Gefunden: C = 52,9%
($C_{19}H_{21}NO_7 + 3H_2O$) H = 6,2 % H = 6,5%

Wurde das bei 125° schmelzende Oxim einige Wochen im Exsikkator aufbewahrt, so ging dasselbe wieder in das Monohydrat (Smp. 180°) über. Das zweite und dritte Molekül Wasser scheinen demnach eine andere Funktion als das erste Molekül zu haben. Sie bilden jedenfalls das eigentliche Hydratwasser, dem Kristallwasser der Salze vergleichbar. Letztere Annahme wird auch dadurch gestärkt, daß das Ab-

sinken der optischen Drehung annähernd der aufgenommenen Wassermenge proportional ist. Die bei 180° schmelzende Verbindung nämlich hat $[\alpha]_D = -65°30'$, die bei 125° schmelzende Substanz hingegen $[\alpha]_D = -54°$. Bei Abzug der zwei Moleküle Wasser kommt man wieder auf den gleichen Drehungswert von $[\alpha]_D = -65°30'$.

C. Versuche zur Auffindung eines optisch isomeren Phenylsalicylaldoxims durch Abspaltung der Glukose aus N-Phenyl-Helicinoxim.

I. Mittels verdünnter mineralischer Säure.

Ein Gramm des N-Äthers wurde mit 200 ccm einer 1 p. Ct. Salzsäure in einem geschlossenen Erlenmeyer'schen Kolben 14 Tage lang bei 35° digeriert. Es traten allmählich Trübung, Gelbfärbung der Lösung und schließlich ein flockiger Niederschlag auf. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde abfiltriert. Das Filtrat war stark rechtsdrehend; eine Abspaltung des Zuckers hatte also stattgefunden. Der Niederschlag zeigte einen phenolartigen Geruch und erwies sich als p-Amidophenol. Das erwartete N-Phenylsalicylaldoxim war demnach nicht erhalten; die Salzsäure hatte es jedenfalls gleich weiter verändert und Phenylhydroxylamin abgespalten, welches weiterhin eine teilweise Umlagerung zu p-Amidophenol erfuhr:

$$C_6H_5N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \longrightarrow pC_6H_4\begin{matrix}NH_2.\\OH\end{matrix}$$

Ein gleichzeitig angestellter Versuch in schwefelsaurer Lösung lieferte dasselbe Resultat.

II. Mittels Emulsin.

Das vorstehend erwähnte Ergebnis lehrte, daß zu einem milderen Agens gegriffen werden mußte, um den N-Äther

bei der Abspaltung des Zuckers intakt zu halten. Man versuchte es deshalb mit einem Ferment, dem Emulsin (Marke „Kahlbaum").

Zu diesem Zwecke löste man 0,8 g Emulsin in 150 g warmen Wasser, fügte ungefähr 2 g N-Penyl-Helicinoxim (Smp. 180°) hinzu und stellte das Gefäß, lose verschlossen, in ein Wasserbad, das 14 Tage lang möglichst konstant zwischen 40 und 45° gehalten wurde. In den ersten zwei Tagen zeigte sich nun überhaupt keine Veränderung; die Lösung blieb farblos, und der Niederschlag, der von ungelöst gebliebenem N-Aether herrührte, war völlig weiß. Am dritten Tage jedoch bemerkte man eine Gelbfärbung der Lösung und eine Durchsetzung des weißen Niederschlags mit zitronengelben Kriställchen. Die Umwandlung steigerte sich nun proportional der Zeitdauer, bis schließlich alle weißen Partikelchen verschwunden waren und sich ein einheitlich zitronengelber Niederschlag gebildet hatte. Der Geruch der Lösung hatte sich hierbei in keiner Weise verändert. Nach Ablauf von zwei Wochen wurde abfiltriert, der Niederschlag auf der Nutsche mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Das Filtrat war stark rechtsdrehend. Der getrocknete Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt 105°; beim oftmaligen Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser, stieg er auf 112°. Es lag nun die Wahrscheinlichkeit nahe, daß ein neues Isomeres des Phenylsalicylaldoxims (Smp. 117°) gefunden war, zumal eine schwache Rechtsdrehung des in Alkohol gelösten Körpers beobachtet werden konnte.

Da der Körper zu weiteren Feststellungen nicht hinreichte, wurde derselbe Versuch nochmals in größerem Maßstabe angestellt, indem 6 Kolben, in derselben Weise beschickt, wiederum 14 Tage unter häufigem Umschütteln in ein Wasserbad von 40—45° gesetzt wurden. Die ge-

trockneten Niederschläge übergoß man darauf in einem Becherglase mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols und engte das Filtrat in einer Kristallisierschale bis auf ein Drittel ein. Nach dem Erkalten saugte man die ausgeschiedenen Kriställchen ab, wusch mit wenig warmem Wasser nach, trocknete abermals und kristallisierte schließlich aus Benzol und Ligroin um. Der so gereinigte Körper schmolz bei 117°, war optisch inaktiv und gab bei dem Zusammenschmelzen mit dem bekannten N-Phenylsalicylaldoxim keine Depression. Dieser Befund, zusammen mit den Resultaten der Elementaranalyse, bewies die völlige Identität des durch die Spaltung gewonnenen Phenylsalicylaldoxims und des aus Salicylaldehyd und Phenylhydroxylamin erhältlichen Produktes.

Analysen.

0,2000 g gaben 11,9 ccm N bei 18° u. 742 mm.
0,2000 g gaben 0,5360 CO_2 und 0,0937 g H_2O.
0,1200 g gaben 0,3220 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
	N = 6,57 %	N = 6,7 %
($C_{13}H_{11}NO_2$)	H = 5,16 %	H = 5,2; 5,3 %
	C = 73,2 %	C = 73,08; 73,1 %

Da die spaltende Wirkung des Emulsins durch die Änderung der Farbe der Lösung und des Niederschlags annähernd quantitativ leicht verfolgt werden konnte, so erschien das farblose N-Phenyl-Helicinoxim geeignet, um festzustellen, in welchem Grade die Wirkung des Fermentes von der Temperatur der Lösung abhängig war.

Bei den verschiedentlich angestellten Versuchen zeigte sich nun, daß unter 10° überhaupt keine merkliche Spaltung beobachtet werden konnte, daß das Optimum bei 55° lag und bei 75 bis 80° eine Zersetzung des Fermentes eintrat.

D. Versuche zur Darstellung von Tetraacetylhelicin-N-phenyloxim.

I. Aus N-Phenylsalicylaldoxim und β-Acetobromglukose.

a) N-Phenylsalicylaldoxim-Natrium.

Molekulare Mengen Phenylsalicylaldoxims und in Alkohol gelösten Natriums vereinigen sich in absolut alkoholischer Lösung sofort zu N-Phenylsalicylaldoxim-Natrium. Mit der zehnfachen Menge Aether versetzt fällt die Natriumverbindung als gelber voluminöser Niederschlag aus, der auf der Nutsche mit wenig Alkohol und Aether ausgewaschen und dann auf Ton im Exsikkator getrocknet wird.

Das so erhaltene Produkt bildet hellgelbe Blättchen oder Prismen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Benzol und Aether. Der Luft ausgesetzt, erleidet es nach kurzer Zeit durchgreifende Zersetzung; es ist trocken und bei Luftabschluß aufzubewahren.

Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure sofort das freie Phenylsalicylaldoxim (Smp. 117°).

Na-Bestimmung.

0,2500 g gaben 0,0735 g Na_2SO_4

Berechnet: Na = 9,81 % Gefunden: Na = 9,42 %
($C_{13}H_{10}NO_2Na$)

b) β-Acetobromglukose

wurde nach der Vorschrift von Moll[1]) durch Behandlung von Traubenzucker mit Acetylbromid dargestellt und als weiße drusenförmige Kristallmasse vom Schmelzpunkte 88° erhalten.

---

[1]) Ber. 34, 960 (1901) Rec. trav. chim. Pays-bas 21, 42 (1902).

c) Kondensation von N-Phenylsalicylaldoxim-Na. mit β-Acetobromglukose.

Setzt man Acetochlor — bezw. — bromglukose mit Natriumverbindungen von Phenolen um, so entstehen Glukosephenole. Mit Salicylaldehyd-Natrium entsteht direkt das Tetraacetylhelicin, weshalb Anwendung des Na-Phenylsalicylaldoxims die Bildung von Tetraacetylglukose-N-Phenylsalicylaldoxim, d. i. N-Phenyl-tetraacetylhelicinoxim erwarten ließ gemäß folgender Umsetzungsgleichung:

$$C_6H_7(COCH_3)_4O_5X + NaOC_6H_4CH\underset{O}{\diagdown\diagup}NC_6H_5 =$$

$$C_6H_7(COCH_3)_4O_5OC_6H_4CH\underset{O}{\diagdown\diagup}NC_6H_5 + NaX$$

Die anfangs angestellten Versuche zur Vereinigung der beiden Komponenten verliefen indes resultatlos. So gaben molekulare Mengen frisch bereiteter β-Acetobromglukose und Phenylsalicylaldoxim-Natriums mit der zehnfachen Menge Benzol in einem Kolben am Rückflußkühler fünf Stunden lang erhitzt und nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Petrolaether versetzt, nach zweitägigem Stehen im Exsikkator unveränderte Acetobromglukose.

Wie dieser Versuch, so zeigten auch andere ähnlich angeordnete, daß weder in benzol- noch in aetherhaltiger Lösung eine Reaktion erreicht werden konnte.

Weitere Versuche wurden nun unter Zusatz von Wasser angestellt. Nachdem ein Erhitzen am Rückflußkühler sich wegen der völligen Zersetzung der Agentien als unvorteilhaft gezeigt hatte, erwies sich folgende Anordnung als brauchbar.

1,5 g frisch bereitete β-Acetobromglukose und 1 g frisch bereitetes Phenylsalicylaldoxim-Natrium wurden in einem braunen, $^1/_4$ Liter fassenden Glasstöpselgefäß mit ca. 30 ccm Aether und ca. 15 ccm Wasser versetzt und drei Tage lang vermittelst eines Schüttelapparates in innigster

Berührung gehalten. Die wässrige Schicht nahm hierbei allmählich eine bräunliche Färbung an. Nach Ablauf der angegebenen Zeit trennte man die aetherische Lösung im Scheidetrichter von dem wässerigen Teile und dunstete den Aether durch Einstellen des Gefäßes in warmes Wasser ab. Es hinterblieb eine weiße Masse, die auf Ton getrocknet und durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin in kurzen feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 164° erhalten wurde.

Die Verbindung war beständig und mußte als Tetraacetylhelicin N-phenyloxim angesehen werden, was besonders durch Identität mit dem in Folgendem beschriebenen N-Aether dargetan werden konnte.

Analyse.

0,1240 g gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

Berechnet: C = 57,7% Gefunden: C = 57,4%
($C_{27}H_{29}NO_{11} + H_2O$) H = 5,52% H = 5,63%

II. Aus Tetraacetylhelicin und β-Phenylhydroxylamin.

Frisch bereitetes und getrocknetes Tetraacetylhelicin[1]) wurde mit einer molekularen Menge Phenylhydroxylamin, das aus Benzol umkristallisiert und ebenfalls völlig trocken war, in Benzol auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene N-Aether mittels Ligroin gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin, erhielt man das N-Phenyl-Tetraacetylhelicinoxim in weißen Nädelchen vom Schmelzpunkte 164°.

0,2000 g gaben 4,5 ccm N bei 18° u. 750 mm.

Berechnet: ($C_{27}H_{29}NO_{11} + H_2O$) Gefunden:
N = 2,49% N = 2,55%

[1]) Dargestellt nach der Vorschrift von E. Fischer und M. Slimmer, Ber. 36, 2578 (1903).

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die Kondensation von Helicin mit N-Benzyl- bezw. N-Phenylhydroxylamin gelingt ohne Schwierigkeit. Beide direkt entstehenden N-Aether sind anscheinend einheitlich und durch fraktionierte Kristallisation nicht in Isomere zu zerlegen.

2. Die beiden N-Phenylaether des Helicinoxims vom Schmelzpunkte 180° und 125° repräsentieren den gleichen Aether in verschiedener hydratischer Form.

3. Die Abspaltung des Zuckers aus N-Phenylhelicinoxim mittels verdünnter mineralischer Säuren war möglich, bewirkte aber eine Zerstörung des Oximradikals.

4. Die Spaltung gelang mit Emulsin unter Erhaltung des N-Aethers. Dieser N-Aether war jedoch optisch inaktiv und wurde als das bekannte N-Phenylsalicylaldoxim (Smp. 117°) identifiziert.

5. Eine Kondensation von β-Acetobromglukose mit N-Phenylsalicylaldoxim-Natrium und ebenso eine solche von Tetraacetylhelicin mit β-Phenylhydroxylamin konnte durchgeführt werden. In beiden Fällen entstand der gleiche N-Aether, nämlich Tetraacetylhelicin-N-phenyloxim vom Schmelzpunkt 164°.

6. Das Nichtgelingen der Versuche zum Nachweis trennbarer Gemische von N-Alkylhelicinoximen, ebenso die optische Inaktivität des aus N-Phenylhelicinoxim mittels Emulsin abgespaltenen N-Phenylsalicylaldoxims und endlich auch die Identität der auf verschiedene Weise bereiteten Tetraacetylhelicin-N-phenyloxime weisen darauf hin, daß

α) entweder die jetzt gültige Formel der N-Aether nicht richtig ist,

β) oder daß im Komplex $\begin{matrix} RCH-NR' \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$ die Funktionen des asymmetrischen C-Atoms in Folge der Labilität der enantiomorphen Formen scheinbar einheitliche sind.

Im letzteren Falle würde das Ergebnis der Arbeit einen Beitrag zur Umgrenzung der praktischen Gültigkeit der aus der Theorie vom asymmetrischen C-Atom sich ergebenden Folgerungen darstellen, der im Hinblick auf analoge Feststellungen von anderer Seite vielleicht einiges Interesse beanspruchen kann.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Erich Kloppe, evangelischer Konfession, wurde am 22ten November 1884 zu Nordhausen (Reg.-Bezirk Erfurt) als Sohn des Oberlehrers Professor Dr. Kloppe geboren und besuchte ebendaselbst das Königliche Gymnasium von den Vor-Klassen bis zur Reife für Ober-Sekunda. Hierauf widmete ich mich dem Apothekerberufe, indem ich als Eleve in die Apotheke zu Merzig (Reg.-Bezirk Trier) eintrat. Im Juni 1905 habe ich das pharmazeutische Vorexamen in Trier abgelegt; dann war ich bis Oktober 1906 in Berlin, Offenbach und Frankfurt a. M. als Apothekergehilfe tätig und begann darauf, Oktober 1906, das pharmazeutische Studium an der Universität Leipzig. Am 24ten Juni 1908 erwarb ich das Verbandszeugnis für Chemiker am Laboratorium für „Angewandte Chemie", bestand am 23ten November 1908 die pharmazeutische Prüfung an der Universität Leipzig mit der Note I und war ebenda weiterhin als Student der Chemie immatrikuliert.